



STUDIUM MIGRAČNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA MODIFIKOVANÉHO SURFAKTANTY

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Jiří Stehno**
Vedoucí práce: Ing. Barbora Kracíková





STUDY OF MIGRATION PROPERTIES OF NANOIRON MODIFIED BY SURFACTANTS

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Jiří Stehno**
Supervisor: Ing. Barbora Kracíková



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Stehno**
Osobní číslo: **M11000056**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Studium migračních vlastností nanoželeza modifikovaného
surfaktanty**
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou využití nanoželeza v sanačních aplikacích na horninovém prostředí (insitu), jeho vlastností a možností modifikace se zaměřením na surfaktanty (tenzidy).
2. Seznamte se s laboratorními metodami pro testování migračních vlastností. Porovnejte jednotlivé, surfaktanty modifikované, suspenze nanoželeza z hlediska jejich migračních vlastností, stability skladování a ζ potenciálu.
3. Na základě výsledků formulujte závěry a proveďte diskuzi.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 45 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

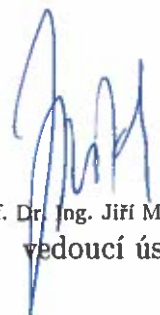
- [1] ČERNÍK M. a kol.: Chemicky podporované in-situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT Praha ve spolupráci s TUL, 2013. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [2] KHARA D. GRIEGER et al.: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation of trade-off?. Journal of Contaminant Hydrology 118, pg. 165-183, Denmark (2010).
- [3] YU-TING-WEI et al.: Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for insitu treatment of vinyl chloride and 1,2 - dichlorethane. Journal of Hazardous Materials 211-212, pg. 373-380, Taiwan (2013).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Kracíková**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání bakalářské práce: **20. října 2014**
Termín odevzdání bakalářské práce: **15. května 2015**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14.5.2015

Podpis: Stelma

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval Ing. Barboře Kracíkové za cenné rady při vypracovávání této práce, za ochotu a trpělivost během naší spolupráce a za milý přístup.

Dále bych rád poděkoval Ing. Jaroslavu Noskovi za ochotu a pomoc při laboratorních experimentech, především při práci na přístroji Zetasizer Nano ZS.

Nesmím zapomenout ani na Ing. Lucii Jiříčkovou, která mi zprostředkovala vše, co bylo nutné k provedení měření a za milý přístup.

V neposlední řadě patří mé díky rodině a přátelům, kteří mě podporovali během psaní této práce.

Abstrakt

Cílem této práce bylo porovnání vlivu povrchové modifikace pomocí různých surfaktantů na fyzikální a chemické vlastnosti nulamocného železa typu NANOFER STAR (Nanoiron s.r.o.). Povrchová modifikace zabraňuje nežádoucím efektům, jako vytváření agregátů a reakci mezi látkami horninového prostředí, které nepříznivě ovlivňují sanační zásah. Pro tuto práci byly vybrány 4 komerčně dostupné surfaktanty s rozdílnými vlastnostmi: Alfonal K, Flavol KDA, Syntapon L (Enaspol a.s.) a Plantacare 1200 UP (Cognis)

Teoretická část je zaměřena na vlastnosti železných nanočástic, jejich stabilizaci, způsob aplikace, polutanty, které jsou železem odstraňovány a metodami měření.

V praktické části jsou charakterizovány použité železné částice a surfaktanty, popisovány způsoby přípravy vzorků a jejich měření a zhodnoceny výsledky.

Zkoumanými vlastnostmi emulzí železa byly velikost částic, ζ -potenciál a sedimentace. Pro měření byly připraveny dispergované emulze železa s modifikovaným povrchem a referenční emulze bez modifikace. Vzhledem k ochranné vrstvě železa NANOFER STAR byly emulze připraveny dvakrát a jedna sada emulzí byla po dobu 24 hodin uložena za účelem rozpuštění ochranné vrstvy. Velikost částic byla měřena metodou dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer Nano ZS. Na stejném přístroji byl změřen i ζ -potenciál částic metodou M3-PALS. Měření rychlosti sedimentace bylo prováděno na sedimentační aparatuře sestavené na Technické univerzitě v Liberci. Všechna naměřená data byla zpracována do grafů a porovnávána mezi sebou.

Přínosem této práce, vzhledem k téměř nutné modifikaci povrchu, je souhrn informací o použitých surfaktantech, jejich schopnosti ovlivňovat migrační vlastnosti nanočástic železa a rozhodnutí o nejlépe vyhovujícím surfaktantu pro požadovaný experiment.

Klíčová slova: povrchová modifikace, surfaktanty, nanočástice železa, ζ -potenciál, velikostní distribuce, sedimentace, migrační vlastnosti

Abstract

This bachelor thesis deals with the comparison between the influence of the surface modification of various surfactants on the physical and chemical properties of the zero-valent iron type of NANO FER STAR (Nanoiron s.r.o.). The surface modification prevents the unwanted effects, such as creating aggregates and reaction between substances of the geological environment that adversely affect remediation. The thesis uses four commercially available surfactants with different properties of Alfonal K, Flavol KDA, Syntapon L (Enaspol a.s.) and Plantacare 1200 UP (Cognis).

The theoretical part deals with the properties of iron nanoparticles and their stabilization, application method, pollutants that are removed by iron and measurement methods.

The experimental part describes iron particles and surfactants which were used during the research. Moreover, this part of the thesis also describes the method of preparation of samples and measurements and evaluates the results.

The examined properties of iron nanoparticles were: particle size, ζ -potential and the ability to remain in suspension as long as possible. Secondly, nanoparticle suspension of iron, surfactant and one reference suspension without surfactant were also made. NANO FER STAR protects against oxidation of inorganic layer. One set of the suspension was deposited for 24 hours for better simulation of the conditions and the application itself. The NANO FER STAR is getting activate it to dissolve the protective layer and the measurement was performed later. Before each measurement, the suspensions were dispersed by the rod disperser. The particle size was measured by the dynamic light scattering Zetasizer Nano ZS. ζ -potential of the particles was also measured, on the same device, using M3-PALS. The measurement of capabilities to remain buoyant as long as possible was done using sedimentation apparatus, assembled at the Technical University in Liberec. All measured data were processed into graphs, compared with one another.

The contribution of this work, due to the almost necessary surface modification, is a summary of the used surfactants and their ability to influence the migration of nanoparticles of iron and the decision on the best match of a surfactant for the desired experiment.

Keywords: surface modification, Surfactants, iron nanoparticles, ζ -potential, size distribution, sedimentation, migration properties

Obsah

	Úvod.....	12
1	Teoretická část.....	13
	1.1 Vlastnosti.....	13
	1.1.1 Fyzikální vlastnosti.....	13
	1.1.2 Chemické vlastnosti.....	14
	1.1.3 Migrační vlastnosti.....	15
	1.2 Výroba železa.....	15
	1.2.1 Fyzikální metody.....	16
	1.2.2 Chemické metody.....	16
	1.3 Sanační využití nanoželeza.....	17
	1.3.1 Polutanty.....	18
	1.3.2 Princip redukce kontaminantů.....	19
1.4	Modifikace povrchu nanoželeza.....	20
	1.4.1 Elektrostatická stabilizace.....	20
	1.4.2 Stérická stabilizace.....	21
	1.4.3 Elektrostérická stabilizace.....	22
	1.4.4 Surfactanty.....	22
	1.5 Sanační metody a přípravy pro sanační zásah.....	24
	1.5.1 Metody in situ a ex situ.....	24
	1.5.2 Sanační zásah metodou in situ.....	27
	1.5.3 Pilotní zkoušky.....	28
	1.5.4 Aplikace nanoželeza.....	29
	1.5.4.1 Typ a rozsah kontaminace.....	29
	1.5.4.2 Cílové parametry sanace.....	29
	1.5.4.3 Způsob aplikace.....	29
1.6	Metodika testování vlastností nanoželeza.....	31
	1.6.1 Sedimentační experimenty.....	31
	1.6.1.1 Sedimentační aparatura.....	32
	1.6.2 Velikostní distribuce nanočástic.....	33
	1.6.2.1 Dynamický rozptyl světla DLS.....	33
	1.6.3 Zeta potenciál a elektrická dvojvrstva.....	34
	1.6.3.1 Elektrická dvojvrstva.....	34
	1.6.3.2 Zeta potenciál.....	35
	1.6.3.3 Měření zeta potenciálu.....	37
	1.6.3.4 Princip metody.....	38
2	Praktická část.....	40
2.1	Použitý materiál.....	40
	2.1.1 Použité surfaktanty.....	40
	2.1.1.1 Alfonal K.....	41

2.1.1.2	Flavol KDA.....	42
2.1.1.3	Syntapon L.....	43
2.1.1.4	Plantacare 1200 UP.....	44
2.2	Příprava měřených vzorků.....	45
2.3	Metodiky měření.....	46
2.3.1	Sedimentační pokusy.....	46
2.3.2	Měření velikostí částic.....	46
2.3.3	Měření zeta potenciálu.....	47
3	Výsledky a diskuze.....	48
3.1	Sedimentace.....	48
3.2	Zeta potenciál.....	53
3.3	Velikostní distribuce.....	55
4	Závěr.....	56
	Použitá literatura	57
	Přílohy.....	60

Seznam obrázků

Obr. 1: Core-shell struktura železné nanočástice.....	12
Obr. 2: a) elektrostatická stabilizace, b) stérická stabilizace koloidů kovů.....	22
Obr. 3: Hydrofilní a hydrofobní část tenzidu.....	23
Obr. 4: Aplikační a monitorovací vrty v terénu.....	28
Obr. 5: Průběh sedimentace nanočástic železa v disperzním prostředí	31
Obr. 6: Náskres sedimentační aparatury.....	32
Obr. 7: Snímek nanočástic železa typu NANO FER STAR.....	33
Obr. 8: Schéma elektrické dvojvrstvy částice.....	35
Obr. 9: Graf změn zeta potenciálu vůči velikosti pH prostředí.....	36
Obr. 10: Schéma kyvety, s jejíž pomocí je měřen zeta potenciál.....	38
Obr. 11: Surfactanty: a) alfonal, b) flavol, c) syntapon, d) plantacare.....	40
Obr. 12: Betain.....	41
Obr. 13: Alfonal K.....	41
Obr. 14: Flavol KDA.....	42
Obr. 15: Syntapon L.....	43
Obr. 16: Plantacare 1200 UP.....	44
Obr. 17: Kyveta pro měření velikosti částic.....	46
Obr. 18: Kyveta pro měření zeta potenciálu.....	47

Seznam zkratek

Fe ^{BH}	...	označení železných částic vyrobených pomocí borohydridové redukce
RNIP	...	(Reactive Nanoscale Iron Particles) částice vyráběné firmou TodaKogyoCorp
TCE	...	trichlorethan
PCE	...	perchloreth
PVP	...	polyvinylpyrrolidon
PVA	...	polyvinylalkohol
PEG	...	polyethylenglykol
PAA	...	polyakrylové kyseliny
PMAA	...	polymethakrylová kyselina
PMMA	...	polymethylmetakrylát
DNAPL	...	(Dense Nonaqueous Phase Liquid) nevodná látka hustší než voda
PALS	...	fázová analýza rozptylu světla
M3	...	(Mixed mode measurement) měření ve smíšením režimu
STAR	...	stabilizovaný, přepravitelný, na vzduchu stabilní a reaktivní prášek
RCPTM	...	Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů
CAS	...	Chemical abstracts service

Úvod

Injektáž suspenze nanočástic nulamocného železa do kontaminovaného podloží patří mezi rozvíjející se metody sanačních in situ technologií. Nulamocné železo má schopnost degradace mnoha organických i anorganických toxických látek, které se dostaly do podloží a podzemních vod činností lidí a jsou nebezpečné pro životní prostředí. Železo, jako prvek obsažen běžně v horninovém prostředí, není pro životní prostředí zátěží a nemá žádné nežádoucí vedlejší účinky. Zpočátku bylo železo používáno ve formě pilin v reakčních polopropustných bariérách, ale několik posledních let, s výzkumem nanotechnologií, se přistupuje právě k injektážím železných částic nanoskopických rozměrů přímo do kontaminované oblasti.

Hlavním přínosem této technologie je schopnost částic migrovat společně s proudem podzemní vody, díky své velikosti, a působit ve větší ploše. Další výhodou je velký měrný povrch, který zprostředkovává vyšší reaktivitu s polutanty. Avšak právě vysoká reaktivita a tendence částic k agregaci omezuje praktické použití v horninovém prostředí.

Možností řešení tohoto problému jsou povrchové modifikace pomocí různých stabilizátorů. Mezi tyto stabilizátory patří i surfaktanty. Taková modifikace zabraňuje nadměrnému shlukování částic a chrání částice před zreagováním s okolními látkami, dříve než se dostanou k polutantům

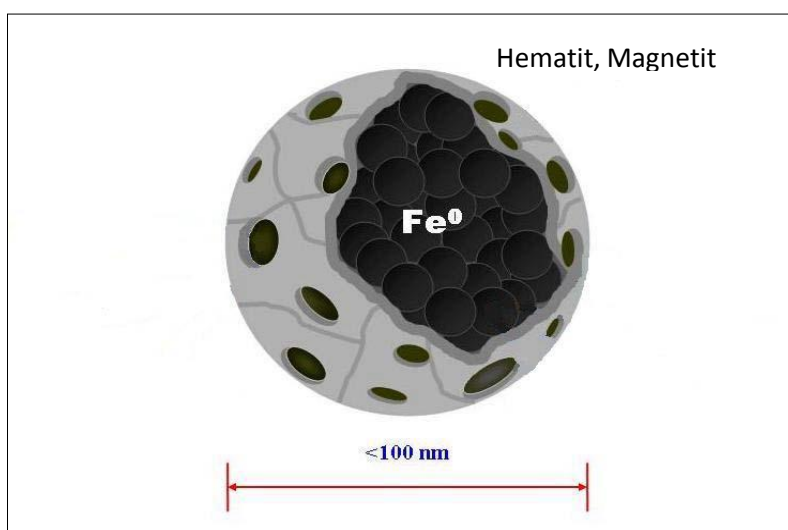
Způsob jak posouzení vlivu surfaktantů na vlastnosti částic, je provedení laboratorních zkoušek jejich velikosti, ζ -potenciálu, rychlosti sedimentace apod. Tato práce se zabývá právě porovnáním těchto vlastností pomocí metod dostupných na Technické univerzitě v Liberci.

1 Teoretická část

1.1 Vlastnosti

1.1.1 Fyzikální vlastnosti

Nanočástice železa mají typicky tvořenou strukturu jádrem z elementárního (nulamocného nebo nulvalentního) železa a obalu z oxidů železa jako například hematitu (Fe_2O_3) nebo magnetitu (Fe_3O_4), tato struktura se označuje se jako core-shell (viz Obr. 1). Na velikost, tvar a složení má vliv především způsob přípravy (viz Výroba Fe), ale také způsob a doba skladování. Jejich střední velikost se právě v závislosti na způsobu výroby pohybuje okolo desítek nanometrů. [1] Hlavním rozdílem nanočástic oproti makročásticím je jejich měrný povrch (veličina udávající kolik m^2 má povrch částic na jednotku hmotnosti). Zatímco u částic s rozměry 10-100 nm je měrný povrch v desítkách až stovkách m^2/g , u makroskopických částic se měrný povrch, pohybuje od 0,01 m^2/g až po jednotky m^2/g tedy 1000 krát méně. S klesající velikostí tedy roste počet atomů na povrchu, a tím pádem i reaktivnost. Nanočástice o rozměru 50 nm má na svém povrchu cca 4% ze všech svých atomů železa, zatímco železná špona délky 1 mm má na povrchu pouze $10^{-4}\%$ ze všech svých atomů. [1] [2][3] [4] [5]



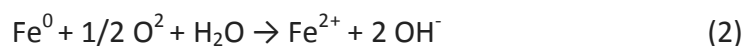
Obr. 1: Core-shell struktura železné nanočástice

1.1.2 Chemické vlastnosti

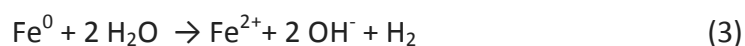
Elementární železo se chová jako donor elektronů (dle rovnice (1)) a zároveň i jako katalyzátor.



Pokud je při oxidaci železa přítomný rozpuštěný kyslík, dochází k takzvané „aerobní korozi“ (dle rovnice (2)):



Jedná-li se o nanoželezo, reakce probíhá velmi rychle, čímž se zapříčiní razantní pokles koncentrace rozpuštěného kyslíku a oxidačně-redukčního potenciálu. Po vyčerpání veškerého kyslíku a poklesu redox potenciálu k nule (anoxická zóna), dojde k vytvoření velmi silných reduktivních podmínek, protože voda začne se železem reagovat procesem zvaným koroze s vodíkovou depolarizací (dle rovnice (3)):



Tato reakce je pomalejší než aerobní koroze a nedochází k výraznějšímu úbytku železa jako v případě aerobní koroze. V důsledku koroze jak aerobní, tak i anaerobní, narůstá koncentrace iontů OH^- a pH roste často až k hodnotám okolo 10 (v laboratorních) podmínkách. Při reakci v reálném prostředí díky difuzi a ostatním tlumícím jevům jsou změny méně výrazné. Zmíněné změny pH a redox potenciálu zapříčiněné spotřebou kyslíku a produkcí vodíku povzbuzují růst anaerobních mikroorganismů. [6] [7]

1.1.3 Migrační vlastnosti

Kromě vysoké reaktivnosti nanočástic železa je jejich další předností mobilita v podzemní vodě, díky které dokážou migrovat horninovým podložím stejnými cestami jako kontaminant. Schopnost migrace nanočástic horninovým prostředím je ovlivněna třemi hlavními mechanizmy závislými především na velikosti migrujících částic [8]:

- **Brownův pohyb neboli molekulární difuze,**
- **konvekční pohyb částic v proudu podzemní vody,**
- **gravitační pohyb způsobující vertikální pohyb částic.**

Při Brownovu pohybu dochází k náhodnému pohybu částic všemi směry. Brownův pohyb je ovlivněná teplotou, koncentrací a velikostí částic. Se zvyšující se koncentrací a teplotou a snižující se velikostí roste intenzita pohybu. Brownův pohyb má za následek nežádoucí odstranění částic z proudu podzemní vody [8]. Gravitační pohyb působí na větší částice (nad 1 μm) a způsobuje sedimentaci. Pod hranicí 100 nm můžeme tyto pohyby víceméně zanedbat. [3]

Velikostní distribuce je tedy velmi důležitý faktor ovlivňující migrační schopnosti částic a jejím měřením se budu dále zabývat v této práci podrobněji. I když se bavíme o nano-rozměrech, většina komerčně dodávaných nanoželez se pohybuje v řádech desetin až jednotek μm [9]. Převážně je to dáno metodou výroby, ale především tendencí nanočástic ke shlukování a tvoření větších agregátů, které pak nejsou schopné dostatečně migrovat podložím nebo ucpávají póry a brání migraci menších částic. K tvorbě agregátů, kromě Brownova pohybu, přispívají i Van der Waalsovy síly. Mobilita nanočástic je ovlivněná také velkou měrou koncentrací, pH (s poklesem klesá i mobilita), strukturou nanočástic, geochemickým složením kontaminovaného horninového podloží a přítomností povrchově aktivních látek. [10]

1.2 Výroba nanoželeza

Výroba může probíhat dvěma směry – buď tzv. „ze shora dolů“, který se provádí fyzikálními metodami, nebo „zdola nahoru“, kde se uplatňují chemické metody. Částice připravené fyzikálními metodami mají velkou velikostní variabilitu, a proto se častěji

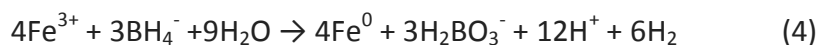
používají chemické metody, u kterých lze ovlivnit jejich velikost pomocí zvolených podmínek a stabilizátorů. [11]

1.2.1 Fyzikální metody

- **Vysokoenergetické mletí prášků kovů** o rozměrech desítek mikrometrů v kulovém mlýnku. Zde následkem rotací a nárazy koulí z tvrzené oceli dochází k deformaci a rozrušení původního prášku až na nanočástice, převážně větších než 10 nm. [11]
- **Kondenzace v inertní atmosféře** probíhá v aparatuře, kde dochází k zahřívání výchozího materiálu až na bod varu (teplota varu Fe = 3070°C) pomocí elektronového svazku. Pára stoupá pomocí systému odčerpávání vzhůru a kondenzuje na chlazených destičkách. Samotné nanočástice vznikají při styku s plynem vháněným do horní části aparatury. [11]

1.2.2 Chemické metody

- Nejpoužívanější chemickou metodou pro výrobu nanoželeza je **redukce v plynné nebo kapalně fázi**. Redukcí v kapalně fázi, neboli „mokrou cestou“, se vyrábí částice s označením Fe^{BH} (označení železných částic vyrobených pomocí borohydridové redukce). Základní postup spočívá ve smíchání roztoků železnatých nebo železitých solí (FeCl₃·6H₂O nebo FeSO₄·7H₂O) a borohydridu (NaBH₄ nebo KBH₄).
Reakce probíhá (dle rovnice (4)):



Látky reagují při pokojové teplotě a sraženiny železa se objeví zhruba po 5 minutách. NaBH_4 musí být ve značném přebytku (7,4 násobku stechiometrického poměru podle uvedené reakce), což je klíčové pro růst krystalů. Velikost krystalů je mezi 50 a 100 nanometry a podíl železa může přesahovat až 90% hmotnosti. [12]

- **„Suchá metoda“** pro výrobu nanočástic označovaných jako RNIP (Reactive Nanoscale Iron Particles, vyráběné firmou TodaKogyoCorp) probíhá redukcí oxidů železa (hematitu a goethitu) ve vodíkové atmosféře za vysokých teplot (350-600 °C). Poté dochází k ochlazení a převedení do vodní fáze, kde je formován obal částice pomocí oxidace. Takto vznikají částice o velikostech 50-300 nm a podíl železa se pohybuje okolo 65% hmotnosti. [3]
- **Ostatní metody výroby:** Elektrochemická metoda, výroba v prostředí reverzních micel, sprejování tekutým plamenem a další. [6]

I když není příliš velký rozdíl mezi velikostmi ani měrným povrchem nanočástic Fe^{BH} a RNIP, první ze zmíněných je reaktivnější díky až 90 % elementárního železa, a tak degradace například TCE (trichloethan) je daleko rychlejší. Nicméně tato výhoda není v praktickém použití užitečná, protože částice rychle reagují se svým prostředím i samy mezi sebou. [13]

Přesné technologické postupy výroby nanoželeza z pochopitelných důvodů firmy tají a chrání patenty.

1.3 Sanační využití nanoželeza

Použití nanočástic nulmocného železa pro in situ redukcí kontaminantů je rozvíjející se sanační metoda s potenciálem. Starší metodou použití elementárního železa pro redukcí kontaminantů je využití železných špon v polopropustných reakčních bariérách, kde nepropustná zóna svádí kontaminovanou vodu k reaktivní zóně se železnými šponami.[14]

Použití nanočástic železa oproti starší metodě, železným šponám, má hned několik výhod:

- větší měrný, povrch a tím větší reaktivnost,
- menší rozměr, který umožňuje migraci s proudem vody v podloží,
- menší náklady na provoz, které i přes složitější výrobní proces činidla klesají díky delší životnosti,
- odbourávají větší škálu polutantů. [14] [15]

1.3.1 Polutanty

Nanoželezo lze využít díky svým silným redukčním schopnostem pro úplné rozložení, snížení toxicity nebo alespoň k imobilizaci (zamezení dalšího šíření) mnoha kontaminantů (viz Tab. 1). Nejčastěji se však používá pro dehalogenaci chlorovaných ethenů. [16]

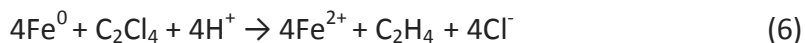
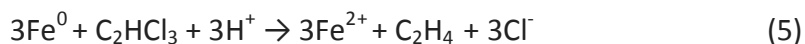
Tab. 1: Polutanty odbouratelné pomocí nanoželeza [16]

Skupina	Látka	Vzorec
Chlorované etheny	Tetrachlorethen	C_2Cl_4
	trichlorethen	C_2HCl_3
	dichloretheny	$C_2H_2Cl_2$
	vinylchlorid	C_2H_3Cl
Chlorované benzeny	hexachlorbenzen	C_6Cl_6
	pentachlorbenzen	C_6HCl_5
	tetrachlorbenzen	$C_6H_2Cl_4$
	trichlorbenzen	$C_6H_3Cl_3$
	dichlorbenzen	$C_6H_4Cl_2$
	monochlorbenzen	C_6H_5Cl
Anorganické látky	rtuť	Rg
	nikl	Ni
	stříbro	Ag
	chrom	Cr
	arsen	As
	uran	U
	kadmium	Cd
Anorganické anionty	dichromanový	$Cr_2O_7^{2-}$
	arseničnanový	AsO_4^{3-}
	chloristý, chlorečný	ClO_4^- , ClO_3^-

	dusičný, dusitý	NO_3^- , NO_2
Ionty těžkých kovů	rtuťnatý	Hg^{2-}
	nikelnatý	Ni^{2-}
	stříbrný	Ag^-
	kademnatý	Cd^{2-}
Pesticidy	DDt	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$
	Lidane	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
Organická barviva	orange II	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaOS}$
	Chrysoidine	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$
	Tropaeolin OC	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$
Další organické látky	bromofom	CHBr_3
	dibromchlormethan	CHBr_2Cl
	dichlorbrommethan	CHBrCl_2
	1,2,3-trichlorpropan	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$
	1,2-dichlorpropan	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$
	1,2-dibrom-3-chlorpropan	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$
	nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
	PCB	
	dioxiny	
	pentachlorfenol	

1.3.2 Princip redukce kontaminantů

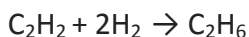
K redukčnímu rozkladu polutantů dochází na povrchu železných částic. Nulmocné železo, bez ohledu na velikost, představuje donor elektronů a kontaminant je jejich akceptorem. Při přenosu elektronů dochází k odbourání atomů chlóru a k jeho nahrazení protony až na nesubstituovaný alkan. Nejběžnější chlorované uhlovodíky TCE a PCE (perchlorethen) se redukují dle (rovnice (5) (6)):



Železné částice působí i jako katalyzátor při reakci kontaminantu s vodíkem. Teoreticky není tato reakce (7) kineticky možná bez katalyzátorů.



Rozklad chlorovaných uhlovodíků až na alkany má různé reakční cesty v závislosti na podmínkách. Při rozkladu dochází k reduktivní dehalogenaci (8), hydrogenolyze (9) a k redukci acetylenu na ethen a ethan (10).



Redukce anorganických látek probíhá podobným principem. [17] [18]

1.4 Modifikace povrchu nanoželeza

Pro nejefektivnější sanační proces je nezbytné, aby se nanoželezo s dostatečně silným redukčním účinkem dostalo do styku s kontaminantem. Jak už bylo zmiňováno výše, u částic nanoželeza bez povrchové úpravy dochází velmi rychle k agregaci a povrchové oxidaci, která vede ke snížení redukčních schopností. Proto je snaha o vytvoření stabilní koloidní soustavy, která má schopnost odolávat procesům, které by změnily strukturu, velikost a disperzní stupeň částic. Principy vytvoření stabilní soustavy jsou tři: elektrostatická, sterická a kombinace obou - elektrostérická. Při výběru stabilizačních činidel je důležité, aby byly dobře rozpustné v disperzním prostředí, dobře se adsorbovaly na povrch částic, neomezovaly interakci s polutanty, měly minimální negativní vliv na životní prostředí a v neposlední řadě měli přijatelnou cenu a dostupnost.

1.4.1 Elektrostatická stabilizace

Jedná se o vytvoření elektrické dvojvrstvy za pomoci iontových sloučenin, jako jsou karboxyláty, polyoxianionty a halogenidy, které jsou adsorbovány na povrch částic. Když se částice začnou přibližovat, elektrické dvojvrstvy mezi sebou začnou prostupovat. Mění se rozložení iontů, hustota náboje a pokud je elektrický potenciál dvojvrstvy dostatečně velký a vzdálenost dostatečně malá, dojde k desorpci iontů a vzroste Gibbsova energie systému. Následně pak vznikají odpuzivé síly bránící agregaci. [40]

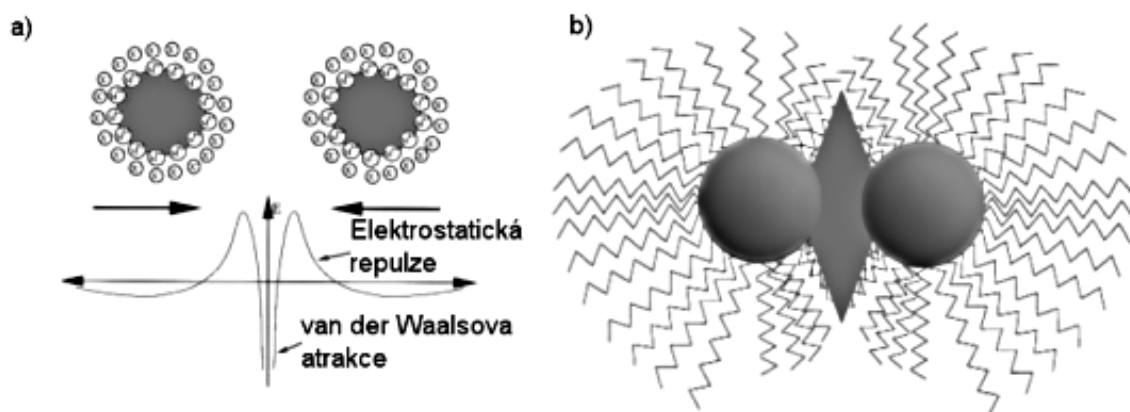
1.4.2 Stérická stabilizace

Stérická stabilizace, která se v některých člancích nazývá polymerní stabilizace, zabraňuje agregaci pomocí makromolekul, které jsou pevně adsorbovány na povrch částic. Je důležité, aby částice byly pokryty celé a aby makromolekuly byly dobře rozpustné v disperzním prostředí, v našem případě vodním. Při přibližování dvou modifikovaných částic se při špatné rozpustnosti makromolekuly proplétají a tvoří agregáty. Při dobré rozpustnosti se makromolekuly proplétání brání, neboť mají snahu expandovat.

Stérická stabilizace je oproti elektrostatické je vhodná pro vodní i organickou fázi. [19]

Používaná povrchová činidla

- **Polymer:** polyvinylpyrrolidon (PVP), želatina, polyvinylalkohol (PVA), polyethylenglykol (PEG), polyakrylové kyseliny (PAA).
- **Kopolymer:** skládají ze tří bloků, kde každý blok plní specifickou funkci. Polymethakrylová kyselina (PMAA) slouží k zachycení na povrch železné nanočástice, polymethylmetakrylát (PMMA) zajišťuje afinitu k organické fázi těžší než voda (DNAPL) a polystyrensulfonát zvyšuje elektrostatický odpor, čímž usnadňuje transport horninovým prostředím a brání vzájemné agregaci částic.
- **Škrob:** ve vodě rozpustný rozvětvený hydrofilní polymer přidávaný již při výrobě.
- **Celulóza:** polysacharid.
- **Křemíkové a organokřemíkové sloučeniny:** křemičitan sodný (Na_2SiO_3).
- **Oleje a emulsní směsi**
- **Guarguma:** obsažena v semenech rostliny *Cyamopsis tetragonolobus*.
- **Komerční směsi:** axiláty nebo tweeny.
- **Surfaktanty:** neboli tenzidy (povrchově aktivní látky). [6]



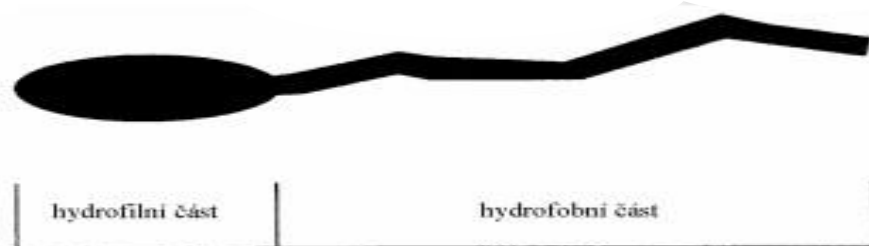
Obr. 2: a) elektrostatická stabilizace, b) stérická stabilizace koloidů kovů

1.4.3 Elektrostérická stabilizace

Tento způsob stabilizace zahrnuje principy elektrostatické i stérické stabilizace. Jako stabilizátory se používají iontové detergenty, organokovy, ale i polymery a kopolymery. Tyto stabilizátory jsou adsorbovány na povrch částice, nesou polární funkční skupinu, která vytváří elektrickou dvojrstvu a zároveň i hydrofobní řetězec zajišťující stérickou repulzi. [19]

1.4.4 Surfaktanty

Surfaktanty, neboli tenzidy, jsou organické sloučeniny, které jak napovídá název, jsou povrchově aktivní. Tenzidy jsou schopny ovlivňovat reakční podmínky na fázovém rozhraní. Při interakci s molekulami disperzního prostředí mění energetické poměry na rozhraní, čímž se snižuje povrchové napětí. Snižováním povrchového napětí se usnadňuje rozpouštění a odstraňování nečistot, a proto jsou používány do čisticích prostředků. Pro molekuly tenzidů je charakteristická asymetrická struktura, dipolární charakter s výrazným dipólovým momentem a vždy obsahuje dvě části. [20]



Obr. 3: Hydrofilní a hydrofobní část tenzidu

Nepolární část, neboli hydrofobní, se orientuje směrem k povrchu smáčené molekuly, pokud je molekula méně polární než rozpouštědlo, a tvoří jí dlouhý uhlíkatý řetězec C_8 a výše.

Polární, neboli hydrofilní část, na které závisí rozpustnost, se orientuje směrem k molekule vody a tvoří ji ionogenní skupina (například $-COO^-$, $-SO_3^-$) nebo neionogenní skupina (například oxyethylenová).

Tenzidy můžeme rozdělit na ionogenní, které se dále dělí na anionaktivní, kationaktivní a amfoterní, a na neionogenní

- **Anionaktivní** – jsou nejvíce rozšířené tenzidy, disociují ve vodném prostředí na záporně nabitě anionty a odštěpují kationty. Mezi hlavní představitele patří mýdlo alkylsulfáty, alkansulfonáty, alkensulfonáty a alkylbenzensulfonáty.
- **Kationaktivní** – disociují ve vodném prostředí na kationty, téměř u všech se jedná o dusíkový atom, a odštěpují aniont, většinou jde o halogenid nebo hydroxylovou skupinu. Do této skupiny tenzidů patří hexadecyltrimethylamoniumchlorid, dodecyldimethylbenzylamoniumchlorid a hexadecylpyridiniumbromid.
- **Amfoterní** – obsahují kladně i záporně nabitě ionty a převaha kladného nebo záporného náboje se řídí dle pH charakteru prostředí. Mezi zástupce patří převážně alkylbetainy, sulfobetainy a acylaminoalkylbetainy.

- **Neionogenní** – jsou také velmi rozšířenými tensidy. Molekuly jsou bez náboje, a tedy neionizují. Rozpouští se ve vodě díky svým hydrofilním funkčním skupinám ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$). Patří sem cocamidedeithanolamin, decylglucosid a další. [20] [21]

1.5 Sanační metody a přípravy pro sanační zásah

Sanační metody se dělí podle místa aplikace na metody ex situ, které se provádí mimo lokalitu sanačního zásahu, a metody in situ, kde se zásah provádí přímo v horninovém prostředí.

1.5.1 Metody in situ a ex situ

- **Metody in situ** sebou přinášejí mnoho výhod. Není nutná instalace zařízení pro odčerpávání podzemní vody nebo odebrání kontaminované zeminy, šetří se za dopravu kontaminovaného materiálu a nevznikají žádné odpadní produkty. Dále při aplikaci reduktivních nebo jiných látek za účelem odstranit polutanty z podloží mohou tyto látky proudit stejnými cestami jako kontaminanty a jsou proto účinnější. Více o metodách v Tab. 3, Tab. 4.
- **Metody ex situ** jsou déle používané a firmy, které provádějí sanační zásahy, s nimi mají mnoho zkušeností. Pro tyto metody není potřebná tak rozsáhlá analýza prostředí jako u metod in situ, a nenastává tak velké riziko poškození životního prostředí. Více o metodách v Tab. 2. [6]

Tab. 2: Sanační metody ex situ [22]

Metody ex situ		
Metoda		Princip
Fyzikální a chemické metody	Sanační čerpání	Odčerpání kontaminované vody a její následné čištění metodou sedimentace nebo adsorpce.
	Venting	Odsání znečištěného půdního vzduchu z nesaturované zóny* a jeho následné čištění metodou adsorpce nebo katalického spalování. Lze využít i při in situ.
	Sodifikace a stabilizace	Uzavření kontaminovaného materiálu do monolitické, mechanicky odolné a málo propustné struktury.
	Spalování	Proces oxidace nebezpečných látek při teplotách 870 °C - 1200 °C.
	Termická desorpce	Materiál je vystaven vysokým teplotám, při terých dochází k desorpci kontaminovaného materiálu a přechodu do plynné fáze.
	Praní půdy	Kontaminanty z vytěžené půdy jsou převedeny do apalné fáze a následně čištěny gravitační separací.
Biologické metody	Biodegradace na dekontaminační ploše	Čištění vytěžené kontaminované půdy pomocí autochtonních nebo dodaných mikroorganismů schopných rozkladu polutantů na méně toxické nebo netoxické
	Kompostování	V kontaminované půdě s příměsí odlehčovacího materiálu (štěpka, piliny, sláma) probíhá aerobní termofilní rozklad. Důležitá je vlhkost mezi 40-60% a dodávání kyslíku.
	Landfarming	V tenké vrstvě kontaminovaného materiálu probíhá aerobní biologický rozklad. Vrstva se přeorává, udržuje se vlhkost mezi 12-30% a dodávají se potřebné živiny (Dusík, Fosfor).

*zóna, kde póry nejsou zcela zaplněny podzemní vodou

Tab. 3: Fyzikální a chemické, sanační metody in situ [22]

Fyzikální a chemické metody in situ	
Metoda	Princip
Vymývání půdy	Do kontaminované oblasti je vpraven vodní roztok aktivních látek, kyselin, zásad či jiných rozpouštědel za účelem vymýt polutant a následně ho odčerpat.
Termické metody	Pomocí vrtů je do horniny vháněna pára, která uvolní kontaminanty a následně je odčerpána ventingovými vrty.
Zakrytí	Oblast je přikryta bariérou, která brání úniku do okolí a přístupu vody a vzduchu k ložisku znečištění.
Geokontejnment	Princip stejný jako u zakrytí, ale jsou přidány i vertikální bariéry.
Enkapsulace	Vytvoření souvislého a nepropustného obalu pomocí injektáží.
Propustné reaktivní bariéry	Před kontaminační mrak je postavena propustná reaktivní bariéra, které jej zachycuje. Bariéru tvoří propustná vrstva (štěrk) a reaktivní medium (Fe(0), Au, zeolit, vápenec, rašelina).
Air sparging	Airspargingovými vrty je pod proud podzemní vody vháněn stlačený vzduch. Vzduch prochází kontaminovanou saturovanou zónou a odnáší těkavé kontaminanty sebou, kde jsou odsávány ventingovými vrty
Chemická redukce kovů	Do kontaminovaného podloží se aplikuje redukční činidlo, například dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), siřičitan sodný (Na_2SO_3), hydrosulfid sodný (NaHS) a řada dalších. V saturované zóně dojde k redukci kovů na méně toxickou nebo imobilní formu.

Tab.: 4 Biologické sanační metody in situ [22]

Metody in situ	
Metoda	Princip
Podporovaná bioremediace	Podpora činnosti místních nebo dodaných mikroorganismů pomocí živin, akceptorů elektronů (O_2 , NO_3^-) a úpravy redox potenciálu.
Bioredukce	Snižuje se mocenství prvků působením mikroorganismů, s cílem vysrážet je do podzemní vody nebo snížit jejich toxicitu, např. Cr^{6+} na Cr^3 : Jedná se o disimilační redukci, kdy se kov redukuje a organická látka, či vodík oxiduje.

1.5.2 Sanační zásah metodou in situ

Před samotným sanačním zásahem je, jako u všech ostatních in situ technologií, zapotřebí provést detailní průzkum lokality, laboratorní i terénní zkoušky a pilotní zkoušku.

Nejprve se provádí charakterizace prostředí. K úplnému popisu je třeba prozkoumat:

- **Historii i aktuální využití zájmového prostoru** za účelem odhalení míst úniku kontaminantu a posouzení doby a množství uniklého kontaminantu.
- **Historii předchozích sanačních aktivit a existenci podzemních technických prvků**, která může usnadnit další sanační práci, ale zároveň může i propojit kontaminované zóny s nekontaminovanými.
- **Poznání geologické a hydrogeologické stavby**, která se provádí analýzou dostupných geologických a hydrogeologických údajů, popisem geologických vrtů a karotážním měřením. Díky těmto informacím je možné zvolit způsob injektáže, zjistit fyzikální vlastnosti zeminy jako například efektivní pórovitost, hltnost (hodnota maximálního průtoku) horninového prostředí, odhadnout směr přirozeného proudění podzemní vody a šíření podpůrných látek v horninovém prostředí a vymezit místa cest preferenčního proudění

podzemní vody, které ovlivňují migrační cesty kontaminantu v tektonicky porušeném horninovém masivu.

- **Fyzikální a chemické vlastnosti podzemní vody**, na jejichž základě se lze rozhodnout, zda je sanační metoda vhodná či nikoliv.
- **Plošné i prostorové distribuce kontaminace**, aby se zvolil optimální způsob aplikace podpůrné látky a navrhlo rozmístění a konstrukce aplikačních objektů. [6]

1.5.3 Pilotní zkoušky

Terénní pilotní zkoušky jsou předběžné zkoušky provedené v menším měřítku. Měly by být realizovány stejnými postupy co se týče druhu aplikace, způsobu manipulace s činnidly i monitoringu. Jejich návrh se zakládá na výsledcích laboratorních zkoušek. V zájmové oblasti je vybudován systém aplikačních a monitorovacích vrtů, který nejlépe vyhovuje charakteru podloží, proudění podzemní vody a technologickým a finančním možnostem. Cílem pilotní zkoušky je definice konkrétních podmínek pro následný návrh a provedení provozní aplikace nanočástic na základě následujících faktorů: [6]

- **výběru nejvhodnějšího nanomateriálu,**
- **dávkování nanočástic,**
- **kinetiky úbytku kontaminace,**
- **stanovení poloměru dosahu účinku aplikačního objektu,**
- **ovlivnění vlastností poloměru horninového prostředí,**
- **ověření způsobu aplikace činnidla a technologických parametrů,**
- **posouzení vlivu na okolní objekty,**
- **ověření vzniku nežádoucích produktů.**



Obr. 4: Aplikační a monitorovací vrtý v terénu

1.5.4 Aplikace nanoželeza

Po úspěšných pilotních zkouškách je možné přistoupit k návrhu plné sanační aplikace. Cílem aplikace je dosáhnout daných cílových parametrů sanace v daném časovém horizontu. Aby aplikace proběhla úspěšně je nutno zodpovědět mnoho otázek. Některé otázky byly vyřešeny už při pilotních zkouškách, ale zde jsou opět důležité. [6]

1.5.4.1 Typ a rozsah kontaminace

Znalost typu a rozsahu kontaminace nám umožňuje zásah rozdělit na ohnisko, místo s velkou koncentrací kontaminantu, kde pro vyčištění bude použita vyšší hustota vrtů a větší množství činidla. Dále pak na kontaminační mrak, kde oblast bude mít větší rozlohu, menší koncentraci kontaminantu a zásah bude pomalý, dlouhodobý a opakovaný a bude se provádět na základě proudění podzemní vody, migračních vlastností a na dočištění lokálních výskytů kontaminace, kde se přistoupí k jednorázové cílené aplikaci činidla. [6]

1.5.4.2 Cílové parametry sanace

Jak už bylo popsáno výše, cílem sanace je dosáhnout daných limitů. Návrh je upraven podle toho, zda je cílovým parametrem hodnota koncentrace v kolektoru uvnitř kontaminované oblasti, na odtoku kontaminované oblasti nebo zcela jiný sanační limit. [6]

1.5.4.3 Způsob aplikace

Pro infiltraci nanoželeza do horninového podloží lze použít všech obvyklých technik. Tyto techniky jsou voleny opět na základě charakteristiky podloží s velkým důrazem na maximalizování kontaktu nanoželeza s polutanty a minimalizování propojení kontaminovaných a nekontaminovaných zón. Hlavními dvěma druhy aplikace jsou tlakové a gravitační zasakování. Výhodou tlakového zasakování je vyšší efektivita penetrace porézního materiálu suspenzí nanočástic, zřejmě bude i vyšší rychlost proudění suspenze, a tím se zvedne i poloměr dosahu. Doba zasakování se tím sníží a měla by se i zkrátit doba provozu. Nevýhodou je snížená kontrola nad migrací nanočástic horninovým podložím a může dojít k materiálové ztrátě. Gravitační

zasakování je pomalejší, ale lépe kontrolovatelné a efektivita jde zvýšit souběžným čerpáním v okolních vrtech. [6]

Tab. 5: Metody aplikace nanoželeza do podloží

Způsob dávkování	Popis	Hloubka
		Vhodný materiál
Penetrované sondy	Tlaková injektáž suspenze nanoželeza penetrovanými sondami s cca 1 m dlouhými perforovanými úseky.	do 25 m pod terén
		propustné až málo propustné horniny saturované i nesaturované zóny
Míchání zeminy	Strojové promíchávání kontaminovaného materiálu s čínidlem ve formě suspenze. Pro hlubší aplikaci je využíváno spirálových vrtáků.	do 15 m pod terénem
		středně až málo propustné zeminy saturované i nesaturované zóny
Hydraulické štěpení	Tlaková injektáž čínidla s cílem vytvoření subhorizontálně uložené trhliny v hornině vyplněné pískem s následným syčením roztokem čínidla nebo přímo suspenzí elementárního Fe.	do 200 m, většinou však 20 m podterén
		málo propustné materiály s malou plasticitou-štěpitelné
Injektáž vertikálními/horizontálními vrty	Dávkování čínidla vertikálními/horizontálními injektážními objekty obvykle v kombinaci s čerpacími vrty.	do 30 m pod terén, ale i více
		propustné heterogenní horniny
Chemická bariéra	Dávkování čínidla s cílem přerušit nebo odstranit kontaminační mrak. Suspenze železa je dávkována v kapalné podobě s využitím husté sítě vertikálních vrtů nebo infiltračních zářezů.	do 30 m pod terén
		propustné horniny bez významnějších heterogenit

1.6 Metodika testování vlastností nanoželeza

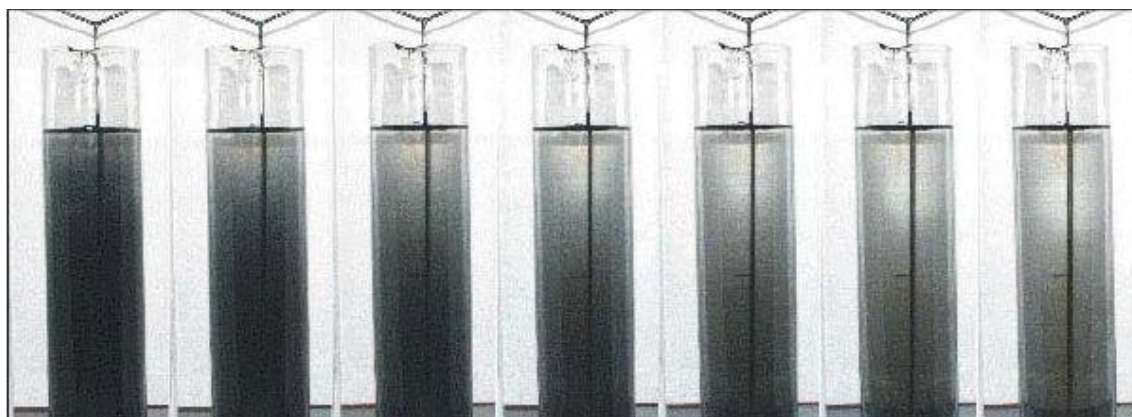
1.6.1 Sedimentační experimenty

Sedimentace, neboli usazování, je proces, při kterém dochází k oddělení dispergovaných částic v disperzním prostředí působením především gravitačních sil, popřípadě sil odstředivých.

Základním předpokladem a nezbytnou podmínkou k vytvoření sedimentu a supernatantu (čirá tekutina nad sedimentem) je rozdílná hustota dispergovaných částic a disperzního prostředí.

Celý proces probíhá ve třech fázích. V první fázi jsou v suspenzi, při nastolení rovnováhy, všechny složky rovnoměrně rozmístěny v disperzním prostředí. V druhé fázi dochází ke zvyšování koncentrace větších částic ve směru působení sil a k tvorbě sedimentu. Ve třetí fázi je zcela oddělen sediment a nad ním supernatant.

Rychlost sedimentace je dána mnoha faktory: velikostí a tvarem částic, jejich hustotou, koncentrací v suspenzi, vlastnostmi disperzního prostředí (viskozitou, směrem pohybu) apod. Nesmíme zapomenout ani na rychlost agregace, která ovlivňuje v průběhu času velikost částic. [6]

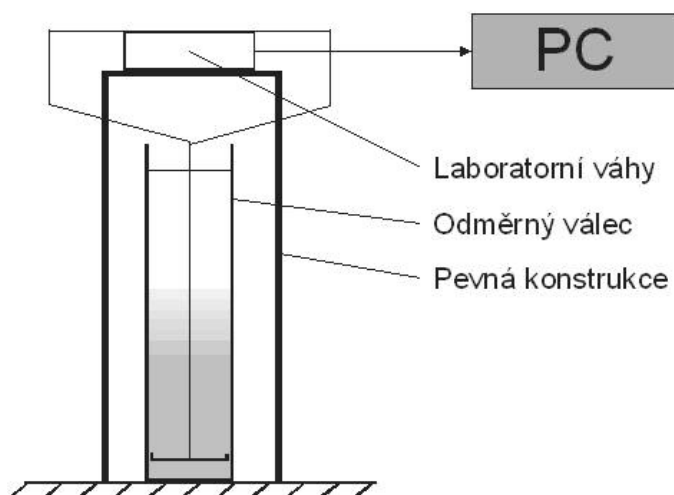


Obr. 5: Průběh sedimentace nanočástic železa v disperzním prostředí

1.6.1.1 Sedimentační aparatura

Sedimentační aparatura byla vyvinuta na Technické univerzitě v Liberci za účelem sledování průběhu sedimentace různých železných částic a je schopna rozpoznat změnu hmotnosti sedimentujícího materiálu v řádech setin gramů.

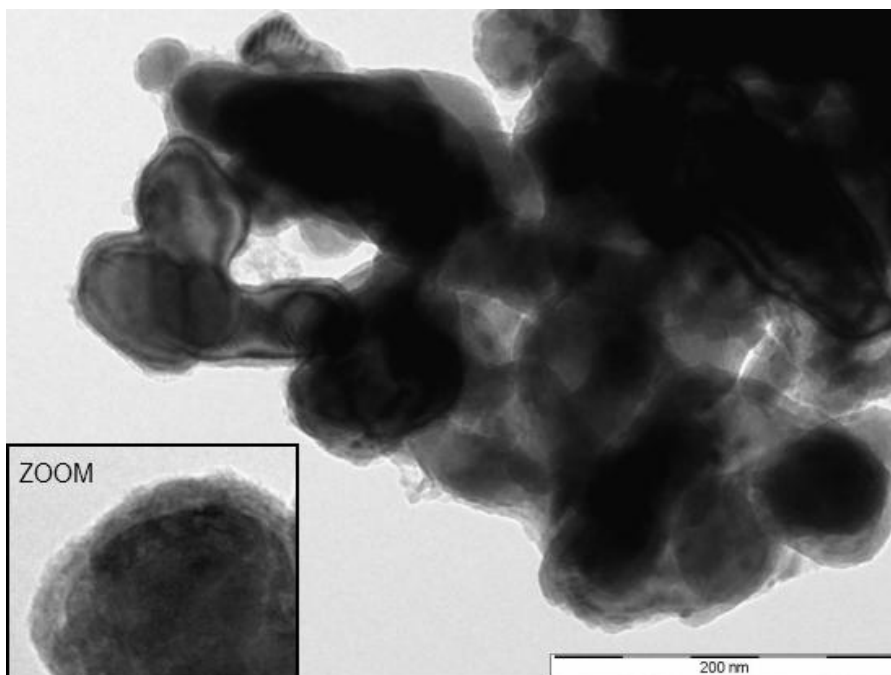
Aparatura se skládá z odměrného válce, laboratorních vah, zavěšené misky, pevné konstrukce, fotoaparátu a počítače připojeného k laboratorním vahám (viz Obr. 7). Odměrný válec o objemu 2 l je umístěn pod laboratorní váhy, do válce, několik centimetrů od dna, je umístěna miska spojená s vahami závěsem. Laboratorní váhy zaznamenávají změny hmotnosti dosedající na misku a tyto změny zpracovává a ukládá vytvořený program. Ze záznamů změn hmotnosti v čase se vytváří sedimentační křivka, která znázorňuje průběh usazování v určených, velmi malých, časových intervalech. Jelikož jsou změny hmotnosti v řádech setin gramů, je aparatura velmi citlivá na vlivy okolí, jako jsou například různé otřesy. Sedimentační křivky mají na počátku strmý vzestup. Tento vzestup se časem snižuje, až se téměř ustálí. Dalšími výstupními daty jsou pořízené fotografie průběhu sedimentace v daných časových intervalech.



Obr. 6: Náčrtek sedimentační aparatury

1.6.2 Velikostní distribuce nanočástic

Velikostní distribuce je jedna z hlavních charakteristik ovlivňující vlastnosti částic. Jejich migrační schopnost, jak už bylo uvedeno v předchozím textu, je ovlivněna několika procesy, na které má vliv právě velikost. Je důležité, aby částice byly co nejmenší, nejlépe pod hranicí 100 nm. Tyto částice jsou schopny migrovat spolu s proudem podzemní vody díky Brownovu pohybu bez výrazné sedimentace. [3]



Obr. 7: Snímek nanočástic železa typu NANOFER STAR [2]

Velikost částic se měří několika metodami, přičemž se využívá různých fyzikálních principů. Například pomocí sedimentace u Rentgenové gravitační sedimentace, snímání svazku elektronů u Rastrovací a Transmisní mikroskopie, elektromagnetického rozptylu u Laserové Dopplerovy anemometre, sorpce u adsorpce plynů, laserové a rentgenové difrakce a v neposlední řadě elektromagnetické vlnové interakce u dynamického rozptylu světla, která byla využita v této práci.

1.6.2.1 Dynamický rozptyl světla DLS

Metoda dynamického rozptylu světla spočívá v měření Brownova pohybu částic v suspenzi, ze kterého se odvozuje velikost částic. Suspenze je osvětlena laserem a následně je analyzována fluktuace intenzity v rozptýleném světle. Princip spočívá v předpokladu, že větší částice se pohybují pomaleji a menší rychleji. Čím rychleji

částice difundují, tím rychleji se mění intenzita. Kdyby částice byly stacionární, intenzita rozptýleného světla by byla konstantní. Difúzi částic ovlivňuje především teplota a viskozita rozpouštědla. Samotný vztah mezi jejich rychlostí a velikostí je definován Stokesovou-Einsteinovou rovnicí (11) pro hydrodynamický průměr [23]

Stokes-Einsteinova rovnice:

$$D_H = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (11)$$

Stokes-Einsteinova rovnice. D_H - hydrodynamický průměr; k - Boltzmanova konstanta; f - součinitel tření částice; η - viskozita rozpouštědla; T - absolutní teplota; D - difuzní koeficient

1.6.3 Zeta potenciál a elektrická dvojvrstva

Velikost částic není jediným faktorem určující migrační schopnosti. Nanočástice železa mají tendenci k shlukování a vytváření větších konglomerátů [24]. Vliv na míru agregace mají především magnetické a elektrostatické přitažlivé síly. Jejich výsledná velikost je ovlivněna mnoha faktory, ať už hydrogeologickými (rychlostí proudění, koeficientem filtrace, velikostí pórů horniny) nebo geochemickými (iontovou silou roztoku, pH, ORP, koncentrací O_2). Mezi hlavní vlivy patří iontová síla prostředí a velikost povrchového náboje částice (zeta potenciál). Při zvýšení iontové síly se ztenčuje ochranný obal modifikovaných částic nanoželeza, a tím roste pravděpodobnost srážek a následného shlukování do větších agregátů. [6]

1.6.3.1 Elektrická dvojvrstva

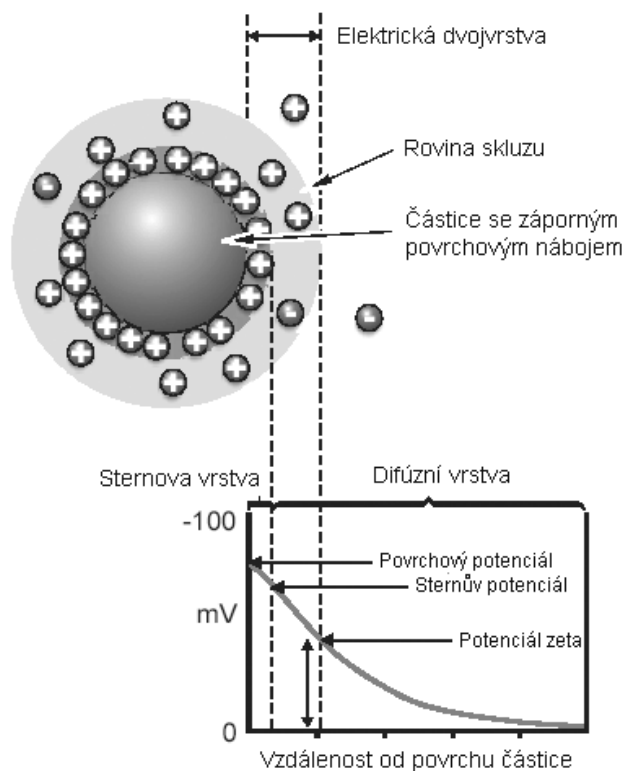
Elektrický náboj povrchu částice, která je v suspenzi, vzniká ionizací nebo adsorpcí iontů. Vzniklý elektrický náboj působí na uspořádání iontů nacházejících se v blízkosti částic a dochází ke zvýšení koncentrace nesouhlasně nabitých iontů v okolí povrchu. Vzniká nabitá elektrická dvojvrstva.[25] [26]

Elektrická dvojvrstva rozděluje vrstvu kapaliny obklopující částici na dvě části – na vnitřní vrstvu (tzv. Sternovu vrstvu), která je silně vázána k povrchu převážně adsorpčními silami, a vnější neboli difuzní vrstvu, kde se nachází teoretická hranice, takzvaná rovina skluzu nebo pohybové rozhraní.

Tato hranice rozděluje ionty v difuzní vrstvě na ionty blíže povrchu, u kterých se uplatňují jak elektrostatické, tak také adsorpční síly a při pohybu se částice pohybují spolu s ní, a na ionty dále od povrchu, které jsou připoutány k částici pouze elektrostatickými silami a pohyb částice nenásledují. [27]

1.6.3.2 Zeta potenciál

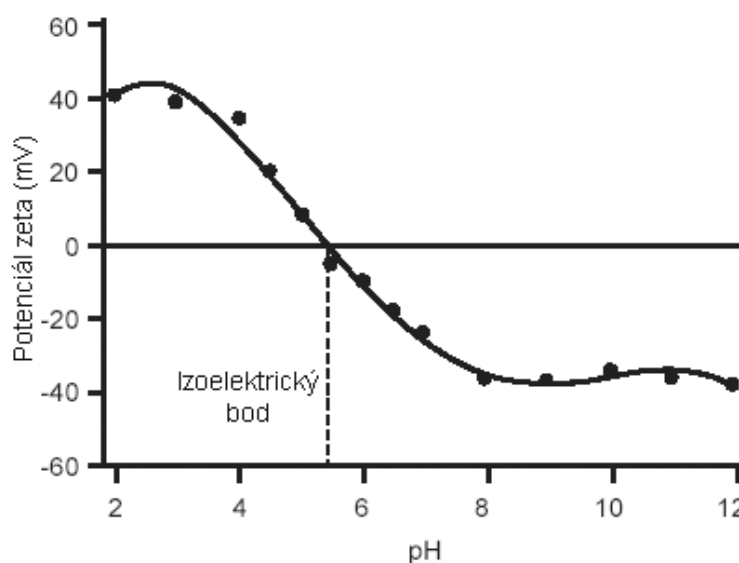
Právě potenciál na rovině skluzu rozhoduje o průběhu elektrokinetických jevů, tedy kinetických dějů způsobených vlivem elektrického pole. Tento potenciál se nazývá elektrokynetický neboli ζ potenciál (zeta potenciál) [40]. Zeta potenciál je mírou elektrického náboje dvojvrstvy, který ovlivňuje a charakterizuje stabilitu koloidního systému. V případě, kdy mají všechny částice velký kladný nebo záporný zeta potenciál, nemají částice tendenci k flokulaci a zůstávají oddělené. Hranice mezi stabilní a nestabilní suspenzí je zhruba $\pm 30\text{mV}$, znaménko potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější elektrické dvojvrstvy. Zeta potenciál není jediný faktor ovlivňující agregaci, tudíž nelze brát v potaz pouze jeho, nicméně je důležitým ukazatelem. [23][28]



Obr. 8: Schéma elektrické dvojvrstvy částice [30]

Zeta potenciál je závislý na mnoha faktorech, které je třeba brát v potaz:

- **Vliv koncentrace koloidní soustavy.** Při ředění roztoku, vlivem úbytku protiiontů (iontů s opačným nábojem), a tím zvětšování elektrické dvojvrstvy, by se měl zeta potenciál zvyšovat. Nicméně dochází i k desorpci iontů z povrchu a k následnému poklesu potenciálu. Výsledná změna odpovídá převládajícímu vlivu.
- **Vliv teploty.** Teplota má podobný účinek na zeta potenciál jako koncentrace, kdy se s rostoucí teplotou zvyšuje tepelný pohyb protiiontů, roste elektrická dvojvrstva a roste i zeta potenciál. Opět však dochází k desorpci iontů na povrch, který přispívá ke snižování potenciálu. Znovu tedy záleží na převládajícím vlivu.
- **Vliv disperzního prostředí.** S polárnějším rozpouštědlem roste i potenciál. [29]
- **Vliv pH prostředí.** pH je nejdůležitějším faktorem ovlivňující zeta potenciál. Bez znalosti pH je hodnota zeta potenciálu prakticky nic neříkající číslo. Přidáváním alkálií dochází k poklesu potenciálu, naopak přidávkem kyseliny se vytváří kladný náboj. Bod, kdy zeta potenciál nabývá nulových hodnot, se nazývá izoelektrický a systém je zde nejméně stabilní.



Obr. 9: Graf změn zeta potenciálu vůči velikosti pH prostředí [30]

1.6.3.3 Měření zeta potenciálu

Zeta potenciál se měří na základě elektrokinetických jevů (viz Tab. 6).

Tab. 6: Přehled elektrokinetických jevů

Jev	Proces	Hybná síla
Elektroforéza	Pohyb částic s nenulovým povrchovým nábojem k anodě či katodě	Elektrický proud
Elektroosmóza	Pohyb kapaliny podél stěny	Elektrický proud
Proudový potenciál	Vznik rozdílu potenciálů	Proudění částic
Sedimentační potenciál	Vznik rozdílu potenciálů	Sedimentace částic

Nejvýznamnějším elektrokinetickým jevem z praktického hlediska je elektroforéza. Se znalostí rychlosti částic v elektrickém poli, neboli elektroforetické pohyblivosti, můžeme pomocí Henryovy rovnice (12) odvodit hodnotu potenciálu zeta.

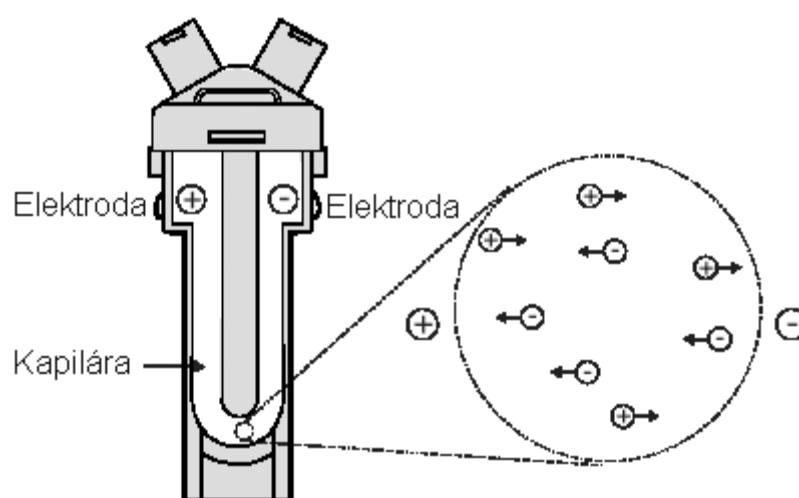
Henryova rovnice:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(Ka)}{3\eta} \quad (12)$$

Henryova rovnice. U_E – elektroforetická pohyblivost; ε - dielektrická konstanta;
 z - zeta potenciál; η – viskozita; $f(Ka)$ – Henryova funkce

Měření elektroforetické pohyblivosti se provádí v cele s elektrodami na koncích kapiláry. Rychlost částic pohybujících se k elektrodě s opačným znaménkem se vyjádří v jednotkách intenzity pole. Na starších přístrojích se pro měření této rychlosti

využívala Laserová Dopplerova Velocimetrie (Laser Doppler Velocimetry, LDV), která má velkou škálu použití v popisu proudění kapalin. Nový princip byl vyvinut kvůli elektroosmotickému efektu, který ovlivňuje tok kapaliny podél stěn a s ní i tok částic, existuje pouze takzvaná stacionární vrstva, kde se dá měřit skutečná elektroforetická rychlost. Tento princip patentovaný firmou Malvern Instruments Ltd. nese název M3-PALS a je použit v přístroji Zetasizer Nano ZS a využívá kombinaci techniky fázové analýzy rozptylu světla a techniky měření nestálého režimu. Tento princip byl využit pro měření vzorků této práce. [30] [31]



Obr. 10: Schéma kyvety, s jejíž pomocí je měřen zeta potenciál [30]

1.6.3.4 Princip metody

M3

Tato technika se skládá z měření "pomalého obracení pole" (**Slow Field Reversal (SFR)**) a "rychlého obracení pole" (**Fast Field Reversal (FFR)**), odtud je odvozen název „Měření ve smíšeném režimu“ (**Mixed Mode Measurement**). Ostatní systémy založené na LDV používají pouze SFR. Pokud se pole obrací mnohem rychleji, částice dosáhnou mezní rychlosti, ale tok kapaliny kvůli elektroosmóze je zanedbatelný. Díky tomu je pohyblivost ovlivněna pouze elektroforézou a měření se dá provádět prakticky

v kterémkoliv bodě. Metoda M3 celý proces zjednodušuje, a díky úbytku proměnných i zpřesňuje. [31]

PALS

PALS, neboli fázová analýza rozptylu světla, používá při měření pohybu částic fázový posuv na rozdíl od Dopplerova posuvu frekvence. Světlo je rozptýlené pohybujícími částicemi a fáze posunutá vzhledem k rychlosti pohybu. Měření posuvu se provádí porovnáním fáze světla rozptýleného částicemi a fází referenčního paprsku. [31]

Zetasizer Nano ZS

Přístroj dokáže měřit velikostní distribuci částic, Zeta potenciál a molekulovou váhu. Do přístroje se vkládají kyvety s měřeným vzorkem uzpůsobené pro určený proces. Výstupní data zpracovává software, který také umožňuje nastavení specifikace vzorku a průběh měření.

2 Praktická část

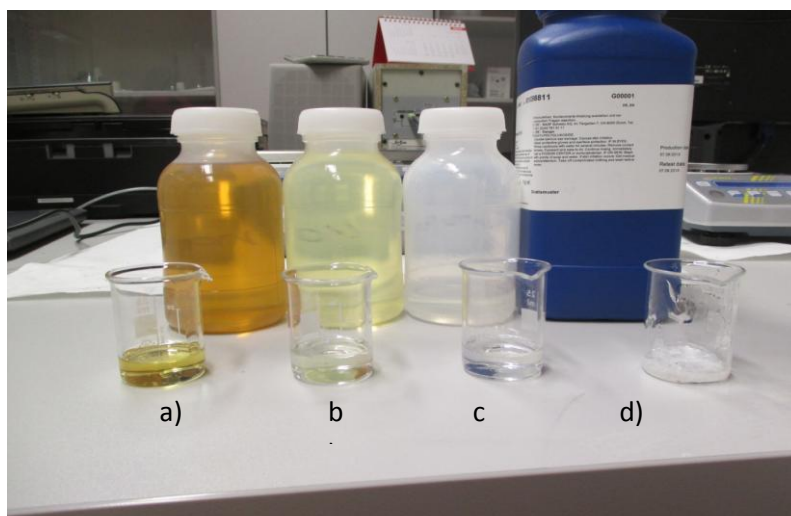
2.1 Použitý materiál

Pro tuto práci byly použity železné nanočástice od firmy Nanolron s.r.o. nesoucí označení NANOFER STAR šarže 197. Jedná se o nový na vzduchu stabilní prášek obsahující nulmocné nanočástice železa, který byl vyvinut ve spolupráci s RCPTM (Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů). Zkratka **STAR** označuje povrchově stabilizovaný (**S**urface stabilized), přepravitelný (**T**ransportable), na vzduchu stabilní (**A**ir-stable) a reaktivní (**R**eactive) prášek. Částice jsou stabilizovány tenkou vrstvou oxidů železa, která je brání před rychlou oxidací při styku se vzduchem, tudíž nejsou pyroforické. I přes tuto ochranu slupku si zachovávají vysokou reaktivitu s redukovatelnými polutanty. Mezi výhody NANOFER STARu patří nižší náklady na balení a přepravu, jednodušší manipulaci a teoreticky neomezená doba skladování v uzavřeném balení.

Vzorky byly modifikovány pomocí surfaktanů Alfonal K, Flavol KDA, Syntapon L a Plantacare 1200 UP. S výjimkou Plantacaru, který je dodáván firmou Cognis Group, jsou všechny surfaktanty komerčně dostupné firmou Enaspol a.s. z Rtně nad Bílinou.

Jako disperzní prostředí byla použita destilovaná voda.

2.1.1 Použité surfaktanty



Obr. 11: Surfaktanty: a) alfonal, b) flavol, c) syntapon, d) plantacare

2.1.1.1 Alfonal K

Alfonal K, cocamide DEA nebo-lidiethanoldiamid kokosové kyseliny, je složen z diethanolaminu a mastné kyseliny kokosového oleje v poměru 2:1. Největší zastoupení v kokosovém oleji má kyselina laurová.

Charakterizace

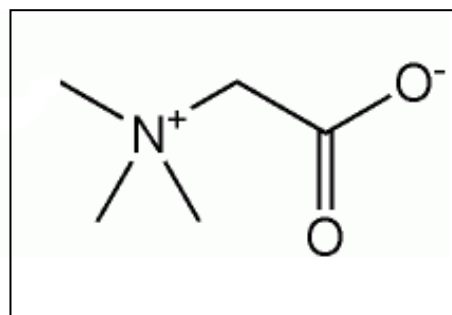
CAS (Chemical Abstracts Service) : 68603-42-9

Žlutohnědá viskózní kapalina

Hustota při 20 °C je 1,01 g/cm³

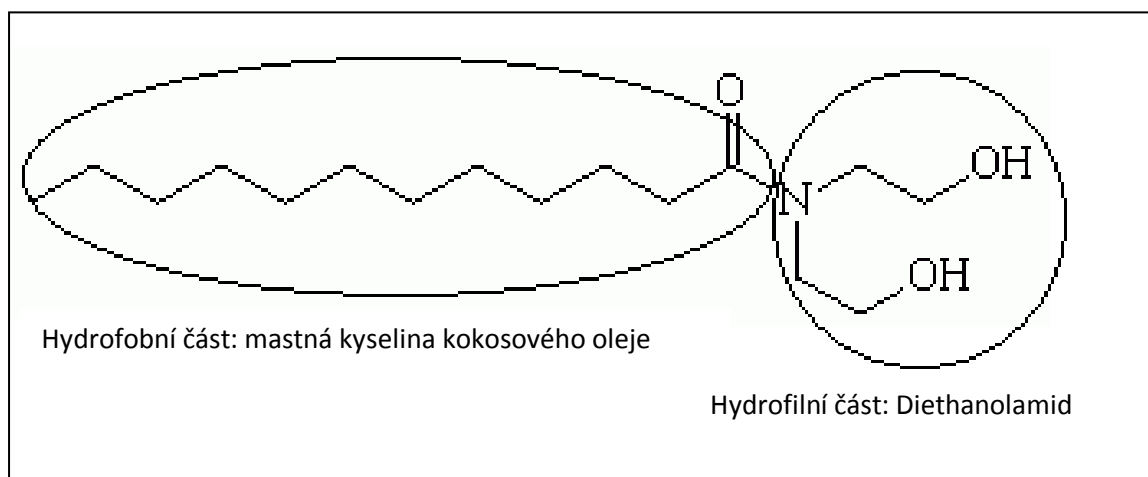
pH při 1 % roztoku je mezi 7,5 a 9,5

Aktivní látky dodávaného produktu 92 %



Obr. 12: Betain

Jedná se o neionogenní tenzid, stabilní v kyselém, neutrálním i lehce zásaditém prostředí. Rozpouští se v teplé vodě na slabě zakalený roztok. Alfonal K se dobře biologicky odbourává a není škodlivý pro životní prostředí. Alfonal K působí jako emulgátor a stabilizátor pěny, ale jeho pěnivost se snižuje s vyšší tvrdostí vody. Má velmi dobré smáčivé vlastnosti. [32] [33]



Obr. 13: Alfonal K

2.1.1.2 Flavol KDA

Flavol KDA, neboli kokaamidopropyl betain, je složen z mastné kyseliny kokosového oleje a dimethylaminopropylaminu. Betainy jsou chemicky neutrální sloučeniny, které mají kladně nabitou funkční skupinu - v tomto případě amonnou a zároveň i záporně nabitou karboxylátovou skupinu.

Charakteristika

CAS: 147170-44-3

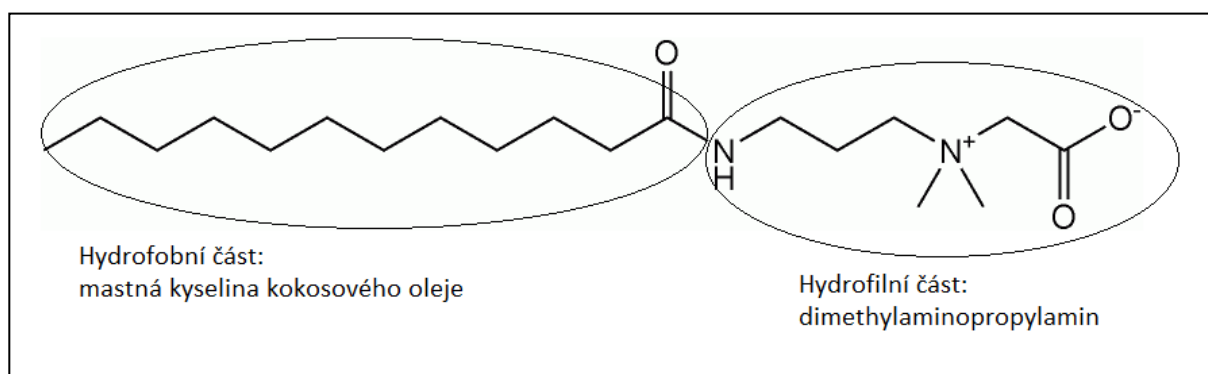
Čirá až nažloutlá viskózní kapalina

Hustota při 20 °C je 1,07 g/cm³

pH při 3 % roztoku je mezi 5 a 7

Aktivní látky dodávaného produktu 40 +/- 2 %

Jedná se o amforterní tensid, tedy má kladný i záporný náboj. Díky této vlastnosti se dobře kombinuje jak s kationaktivními, tak i anionaktivními tensidy. K hlavním vlastnostem patří výborná pěnovost, stabilita pěny bez ohledu na tvrdost vody, šetrnost k pokožce a sliznicím a má pozitivní vliv na vlasy i pokožku, protože vyrovnává jejich negativní náboj. [38] [39]



Obr. 14: Flavol KDA

2.1.1.3 Syntapon L

Syntapon L, neboli aurylsulfát sodný, je tvořen sodnou solí a organosulfátem, který má 12 nebo 14 atomů uhlíku.

Charakteristika

CAS: 85586-07-8

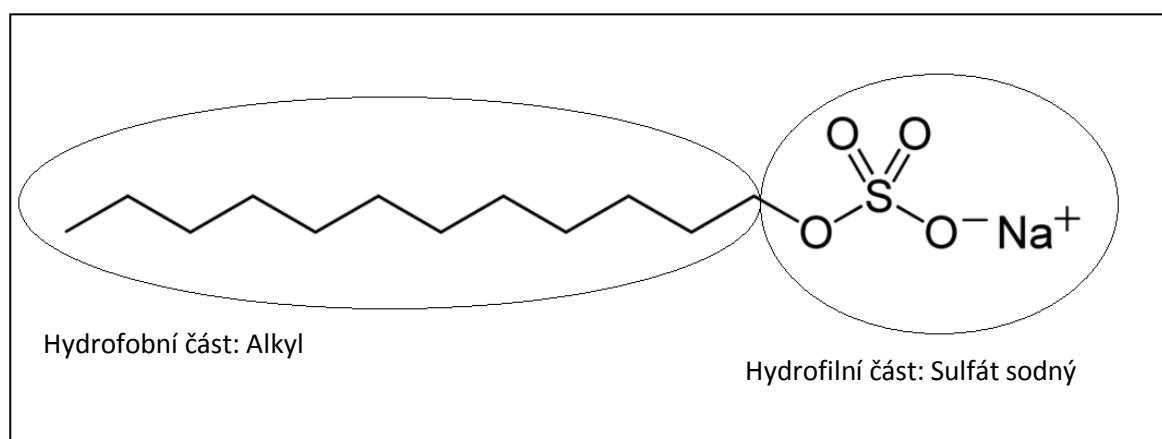
Bílá až nažloutlá kapalina

Hustota při 20 °C je 1,05 g/cm³

pH při 1 % roztoku je mezi 7 a 10

Aktivní látky dodávaného produktu 30 %

Syntapon L je anionaktivní tenzid, kde záporný náboj zajišťuje sulfát. Syntapon L výborně pění a má vysokou detergenční účinnost. Mnohé studie se zabývaly jeho škodlivostí a toxicitou. Při vyšší citlivosti pokožky může být dráždivý, ale žádné studie neprokázaly jeho karcinogenitu. [34] [35]



Obr. 15: Syntapon L

2.1.1.4 Plantacare 1200 UP

Plantacare 1200 UP, neboli lauryl glykosid, je sloučenina tvořená z glykosidu a alkylového zbytku.

Charakteristika

CAS: 110615-47-9

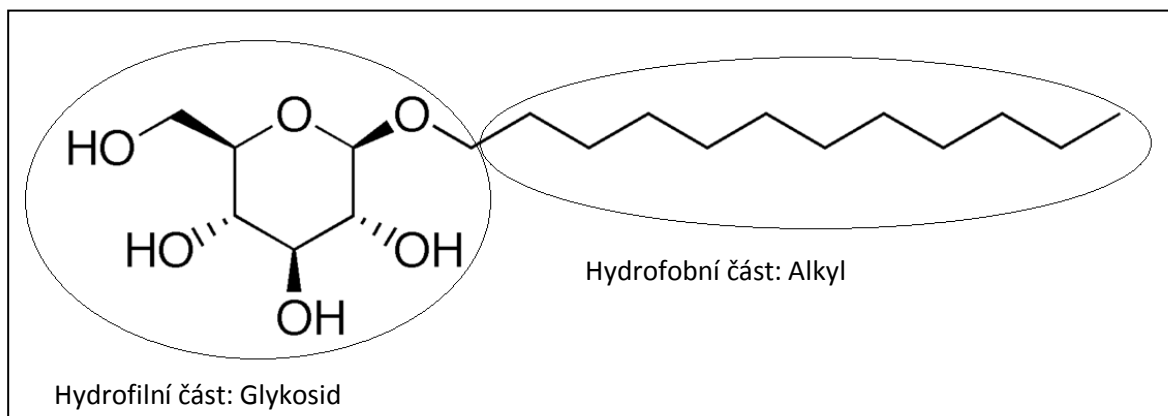
Čirá viskózní kapalina s krystalky

Hustota při 20 °C je 1,08 g/cm³

pH při 10 % roztoku je mezi 11,5 a 12,5

Aktivní látky dodávaného produktu 50 %

Plantacare je neionogenní tensid, v této práci se jedná již o druhý neionogenní tensid. Byl zvolen pro svojí lepší biodegradabilitu a mírnějšímu dopadu na životní prostředí. Má vynikající čisticí, penetrační a emulgační vlastnosti. Plantacare se dobře kombinuje s dalšími aktivními látkami. Obsahuje malé množství oxidu hořečnatého (MgO max. 300 ppm), díky němu a vysokému pH při pokojové teplotě krystalizuje a při delší době skladování i sedimentuje, ale vytvořený zákal, ale nemá negativní účinky a při upravení pH na neutrální, zákal zmizí. [36] [37]



Obr. 16 Plantacare 1200 UP

2.2 Příprava měřených vzorků

V první řadě byly vytvořeny dva zásobní roztoky o objemu 300 ml a koncentraci 0,25 g na 1 ml.

Vzniklé roztoky byly posléze dispergovány pomocí tyčového dispergátoru po dobu 10 minut. Jeden ze vzorků byl pečlivě uzavřen a uskladněn v lednici na 24 hodin kvůli rozpuštění ochranné slupky a aktivaci železných částic. Z druhého dostatečně homogenizovaného vzorku byly připraveny roztoky dle Tab. 7 a vzorky byly znovu dispergovány spolu s aktivními látkami po dobu 6 minut. Vznikly tak 4 vzorky modifikované surfaktanty s koncentrací 3,5 g aktivních látek na 1 l suspenze (to odpovídá 0,35 % aktivních látek v suspenzi) a jeden referenční vzorek bez modifikace. Tento postup se opakoval i pro první vzorek s aktivovaným železem.

Tab. 7: Popis přípravy roztoků

Roztok	Tenzid	Hmotnostní podíl tenzidu [%]	Hmotnostní podíl Fe [%]
Roztok 1	Alfonal K	0,32	19,94
Roztok 2	Flavol KDA	0,69	19,86
Roztok 3	Syntapon L	0,92	19,81
Roztok 4	Plantacare 1200 UP	0,56	19,87
Roztok 5	/	/	20

Připravené základní vzorky s modifikovaným povrchem železných nanočástic byly dále zpracovány pro konkrétní měření.

Měření velikostní distribuce vyžadovala úpravu koncentrace. Koncentrace základního roztoku byla z původních 1:4 upravena na 1:1000.

Pro měření zeta potenciálu bylo potřeba upravit koncentraci a dodat do roztoku ionty. Do 200 ml destilované vody bylo přidáno 0,6 ml z každého základního roztoku se surfaktantem a 0,234 g NaCl, což odpovídá molární koncentraci 0,02 M.

2.3 Metodiky měření

2.3.1 Sedimentační pokusy

Nejprve byla připravena sedimentační aparatura a spuštěn program pro záznam dat. Odměrný válec o objemu 2 l byl naplněn stáčenou vodou, která sloužila jako disperzní prostředí pro usazování železných nanočástic. Do naplněného odměrného válce byla vložena miska se závěsem a vše následně umístěno do aparatury pod laboratorní váhy. Miska byla vycentrována, aby se nedotýkala stěny válce, a závěs byl položen na vycentrované laboratorní váhy. Následně byla váha vyaretována a spuštěn proces zaznamenávající hmotnost sedimentu v určitých intervalech po celou dobu trvání pokusu.

Do takto připraveného válce aplikujeme automatickou pipetou 20 ml důkladně dispergovaného vzorku, což odpovídá cca 5 g nanoFe. Suspenzi aplikujeme nejlépe do středu válce směrem ke stěně, aby vznikl kónický pohyb a částice se dobře rozptýlily. Zároveň se suspenze při aplikaci nesmí nastříknout na stěnu válce či závěs misky.

Sedimentace probíhala po dobu 120 minut a každých 30 minut byl pořízen snímek průběhu usazování pro lepší ilustraci.

Tento proces se opakoval pro každý vzorek, vždy do čistého odměrného válce.

2.3.2 Měření velikosti částic

Měření velikosti částic bylo provedeno na přístroji Zetasizer Nano ZS pomocí standardní polystyrenové kyvety. Kyvety byly použity jednorázově kvůli zabránění znečištění od předchozích měření. Koncentrace má zásadní vliv na velikostní distribuci, a proto byla základním roztokům upravena koncentrace na již zmíněný poměr.



Obr. 17: Kyveta pro měření velikosti částic

1,3 ml dispergovaného základního roztoku bylo automatickou pipetou umístěno do standardní kyvety, ta byla zavíčkována a vložena do přístroje. Při manipulaci s kyvetou nesmí dojít k znečištění hlavně dolní poloviny kyvety, a proto musí být kyveta uchopena prsty pouze v horní polovině. Na kyvetu v přístroji je nutné položit ještě termální víčko, které udržuje teplotní stabilitu. Následně je celý měřený prostor uzavřen plastovým krytem.

Před spuštěním přístroje je zapotřebí nastavit vhodnou metodu pro měření daného vzorku v programu DTS, která umožní nastavení parametrů pro přesné měření vzorku. Mezi hlavní parametry, které lze nastavit, patří druh měřící cely neboli kyvety, druh a vlastnosti rozpouštědla, druh a vlastnosti měřeného materiálu, teplota měření, počet opakování měření a cyklů v každém měření. Dále lze nastavit zpracování výstupních dat.

Po vložení kyvety do přístroje a nastavení metody a parametrů se spustí samotné měření.

2.4.3 Měření zeta potenciálu

Měření zeta potenciálu se provádí v kapilární kyvetě s elektrodami. Kyvety mohou být použity vícekrát, ale po každém měření musí být důkladně propláchnuty metanolem. Základní roztok, cca 0,65 ml, o upravené koncentraci a iontové síle připravený podle postupu popsaného výše, je pomocí injekční stříkačky aplikován do kyvety jedním z jejích ústí tak, aby kyveta byla zcela naplněna bez žádné bublinky, která by ovlivnila měření. Následně jsou zazátkovány obě její ústí a vložena do přístroje širší stranou k uživateli. Při manipulaci je opět důležité, aby nedošlo k znečištění elektrod a dolní poloviny kyvety. Na tento druh kyvety se nepoužívá termální víčko a pouze se zaklopí ochranný kryt.



Obr. 18: Kyveta pro měření zeta potenciálu

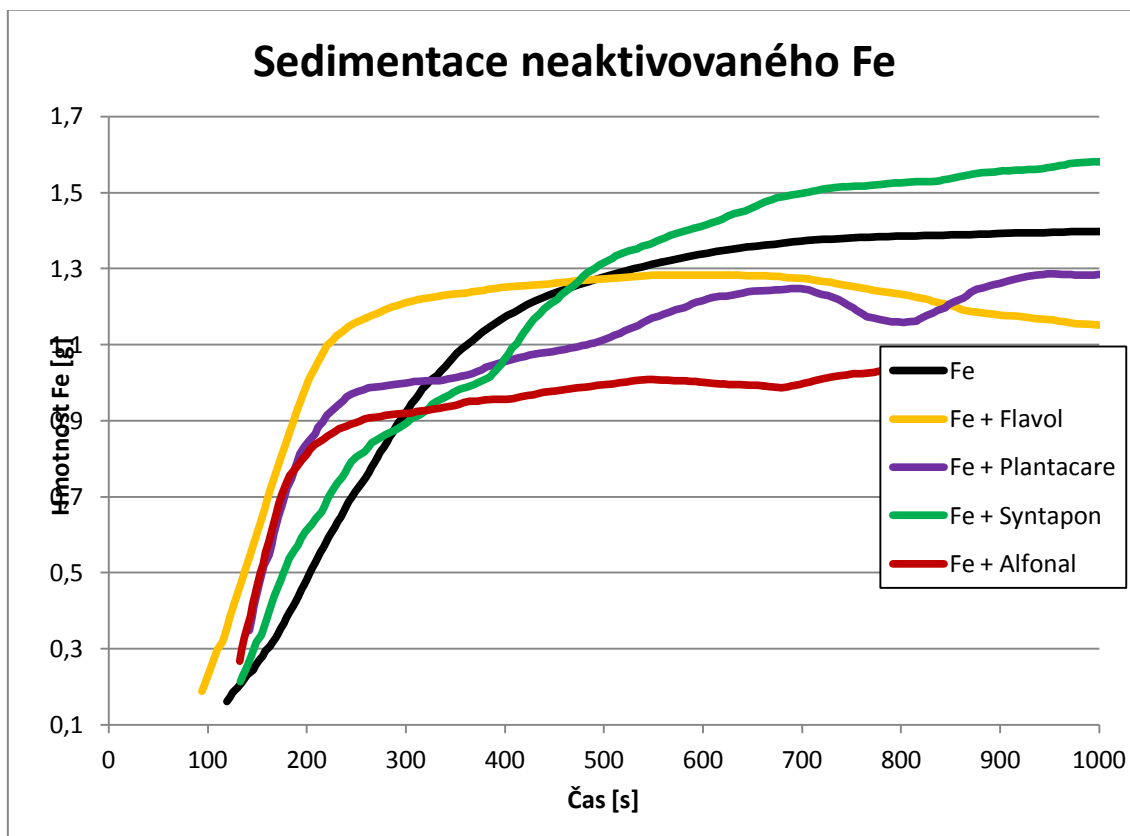
Nastavení metody a jejích parametrů se provádí stejným způsobem jako při měření velikosti částic.

3 Výsledky a diskuze

Cílem této práce bylo zhodnotit vliv modifikace povrchu různými surfaktanty na vlastnosti železných nanočástic. V této práci jsem se zabýval hlavně velikostí částic, ζ -potenciálem a sedimentační průběhem. Hodnoty těchto vlastností byly změřeny u modifikovaných částic a porovnány s hodnotami částic nemodifikovaných.

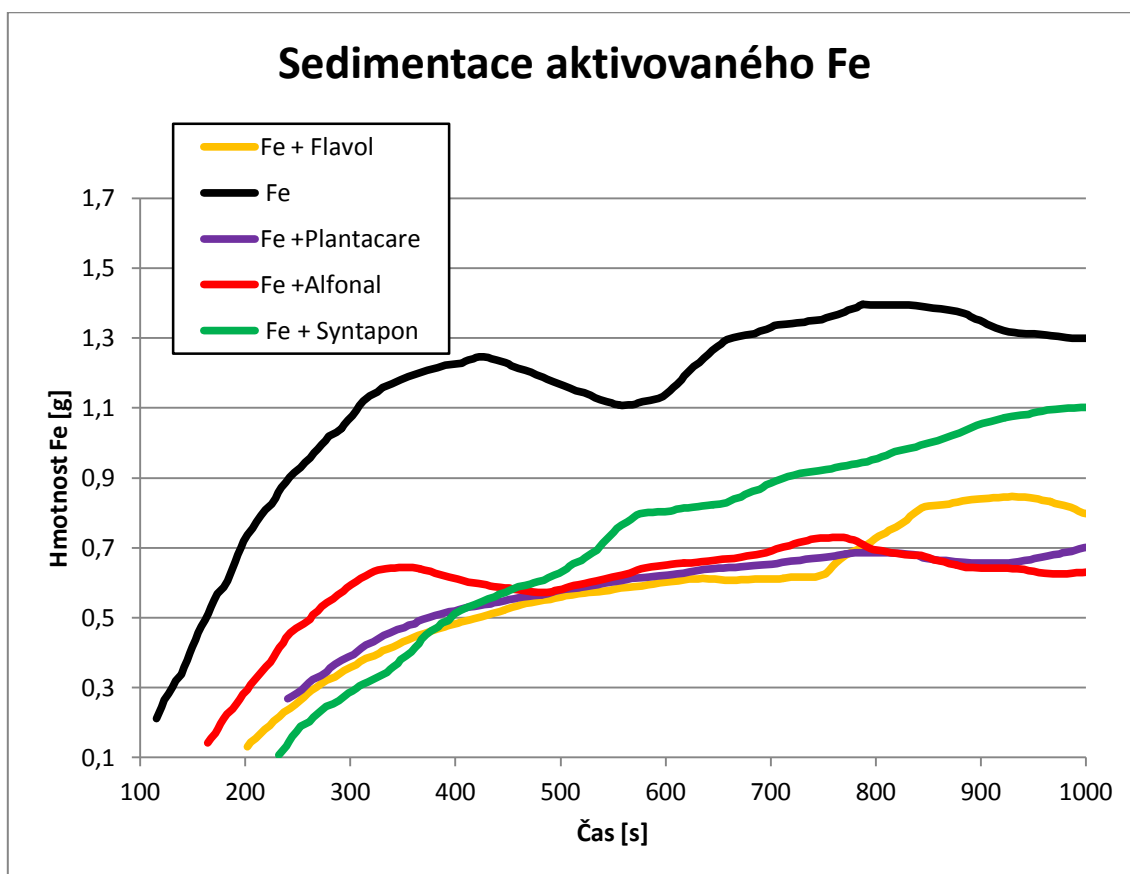
3.1 Sedimentace

Naměřená data byla zpracována pomocí programu Microsoft Excel do sedimentačních křivek. Sedimentační křivky byly upraveny do podoby 20 % klouzavého průměru v možnostech spojnice trendu. Začátek pokusu byl posunut na cca 200. sekundu kvůli ovlivnění měření aplikací vzorku a mým pohybem kolem aparatury. Sedimentační křivky modifikovaných částic železa jsou porovnávány mezi sebou vzhledem k nemodifikovanému železu a dále pak mezi aktivovanou suspenzí NANO FER STAR a neaktivovanou suspenzí. Pro lepší ilustraci jsou křivky doplněné o snímky průběhu sedimentace pořízené v určených intervalech.



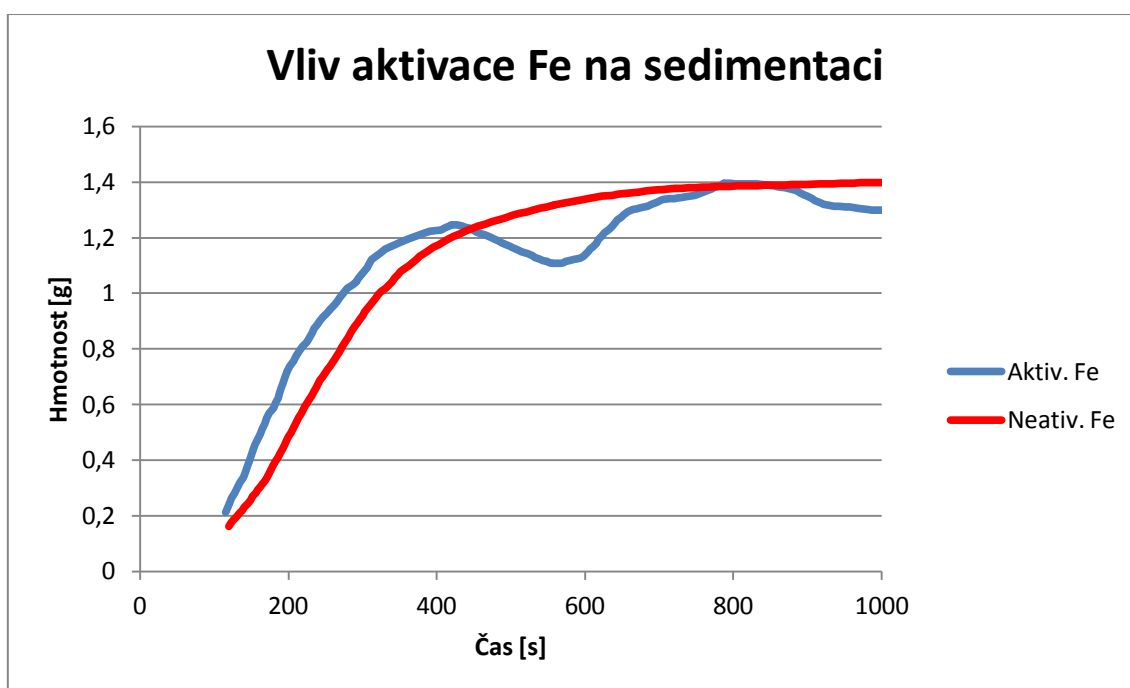
Graf 1: Sedimentace neaktivovaného Fe

Z porovnání sedimentačních křivek se jako nejlepší modifikací jeví použití Alfonal K. Jeho sedimentace probíhá bez výraznějších výkyvů a ustavovala se na nejnižších hodnotách. Hodnoty železa bez modifikace jsou o téměř 0,4 g vyšší, což odpovídá 28 % z celkové hmotnosti nemodifikovaného železa. Oproti tomu modifikace Syntaponem L se zdá nejméně účinná, protože ke stabilizaci hodnot dochází až okolo 700. sekundy a u jediné modifikace dosahuje její sedimentační křivka vyšších hodnot než křivka nemodifikovaného železa. Všechny křivky mají velmi prudký vzestup a okolo 120. sekundy dochází k ustálení. Nejstrmější vzestup zaznamenala modifikace Flavolem KDA, která se stabilizuje, stejně jako modifikace Plantaceram 1200 UP a Alfonaem K, do 120. sekundy, ale až na hodnotě nemodifikovaného Fe (cca 1,2 g).

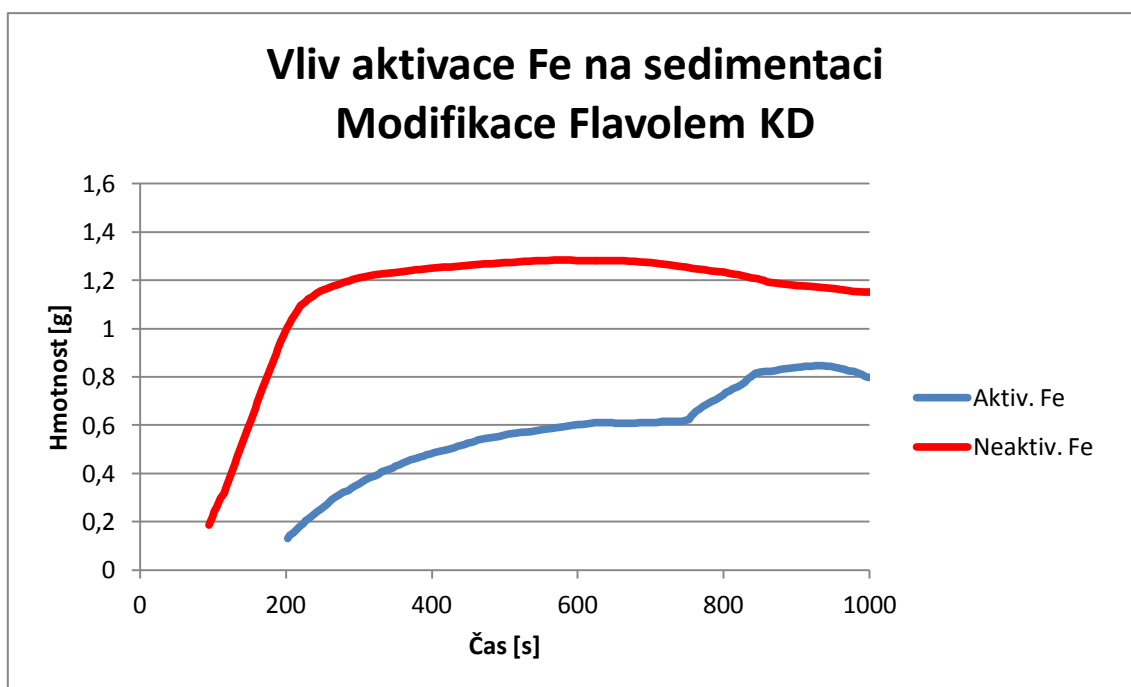


Graf 2: Sedimentace aktivovaného Fe

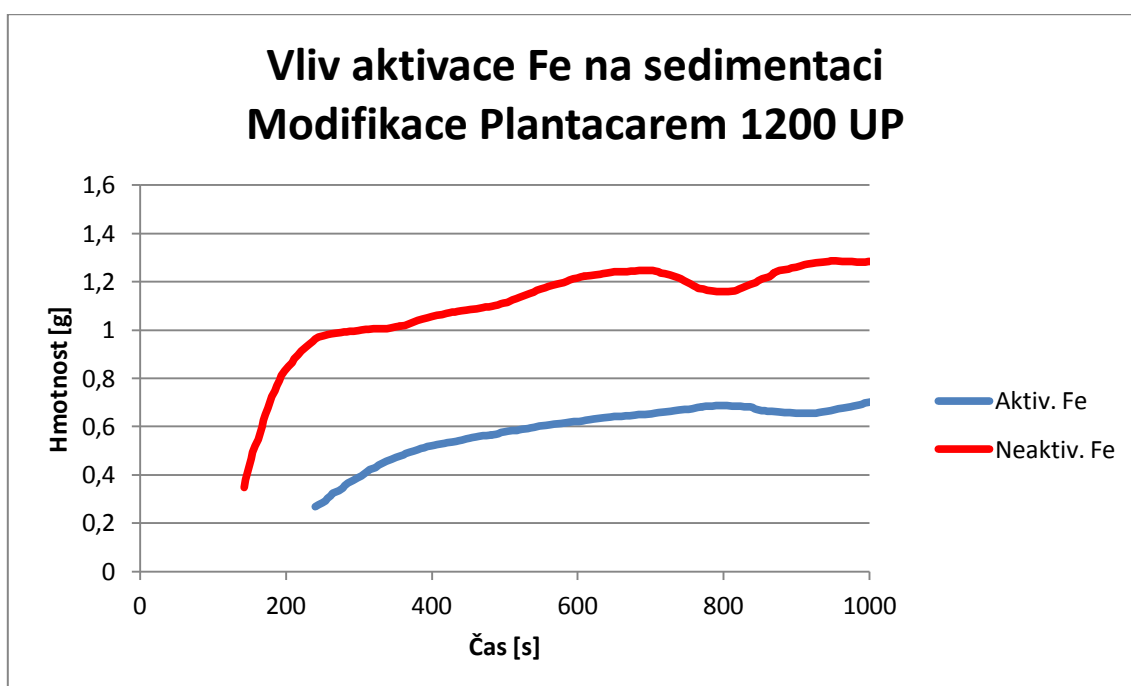
Zde lze pozorovat, že modifikace má výraznější vliv na průběh sedimentace než v předchozím pokusu s neaktivovaným práškem Nanofer star. Zatímco rozdíl hodnot u neaktivovaného staru se pohybuje v maximech okolo 0,4 g (28 %), zde je rozdíl až 0,7 g, a to odpovídá téměř 50 % z celkové hmotnosti nemodifikovaného železa. Mezi 400. a 700. sekundou je patrný výkyv sedimentační křivky nemodifikovaného železa zapříčiněný s největší pravděpodobností vlivem okolí, například otřesy. Zde nejlepších výsledků dosahují tyto tři modifikace: Alfonaem K, Flavolem KDA a Plantacarem 1200 UP. Znovu nejvyšších hodnot ze čtyř modifikací dosáhla modifikace Syntaponem L.



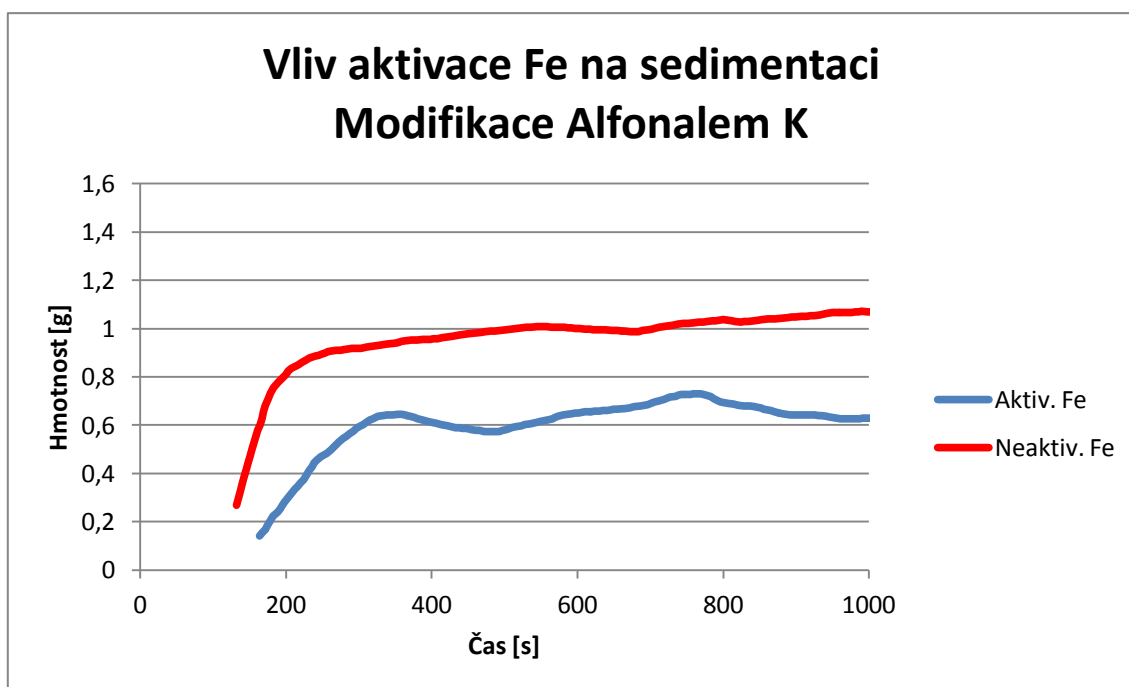
Graf 3: Porovnání aktivovaného a neaktivovaného Fe



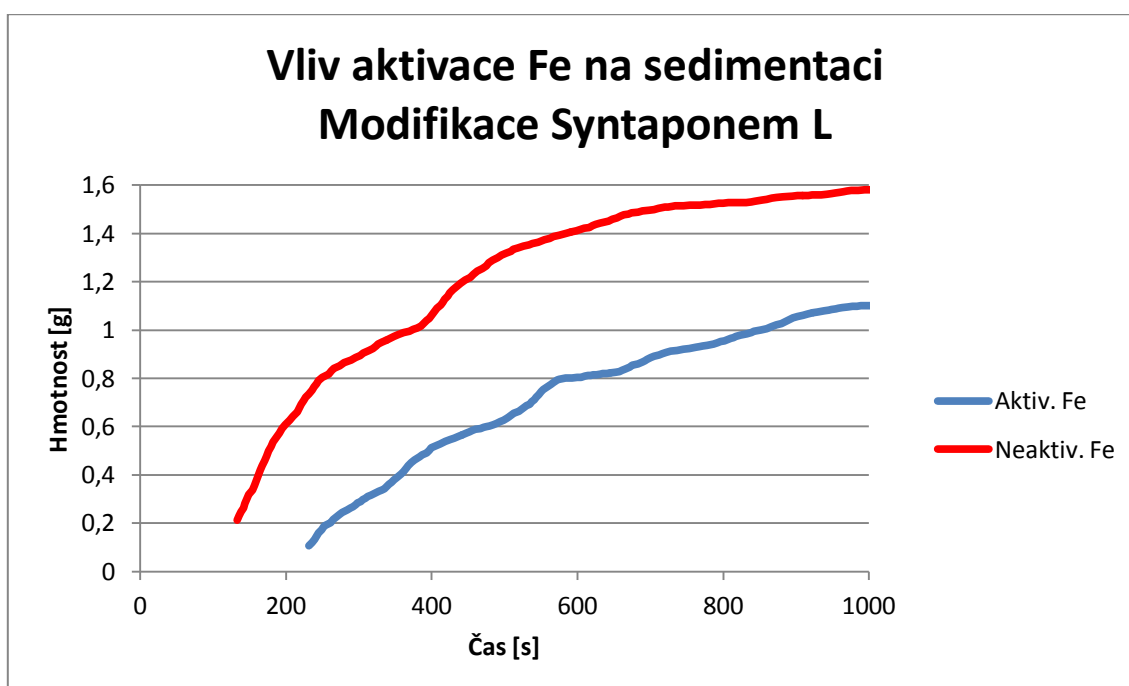
Graf 4: Porovnání aktivovaného a neaktivovaného Fe



Graf 5: Porovnání aktivovaného a neaktivovaného Fe



Graf 6: Porovnání aktivovaného a neaktivovaného Fe

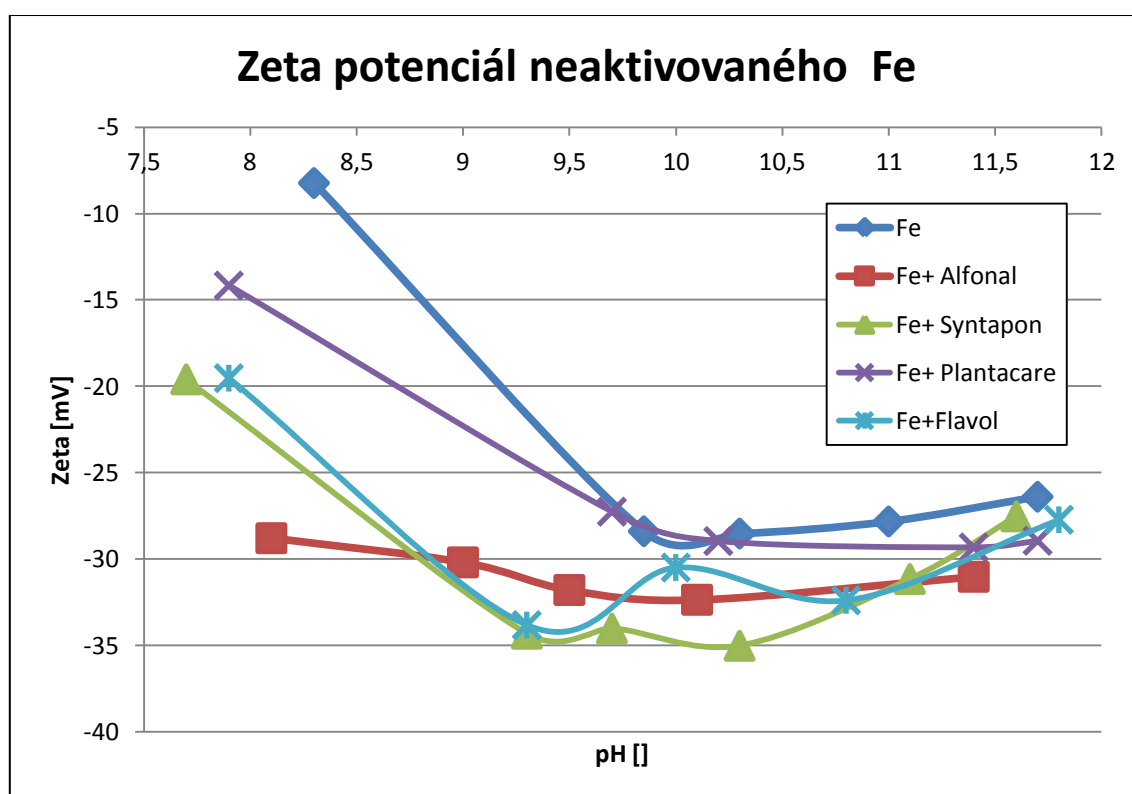


Graf 7: Porovnání aktivovaného a neaktivovaného Fe

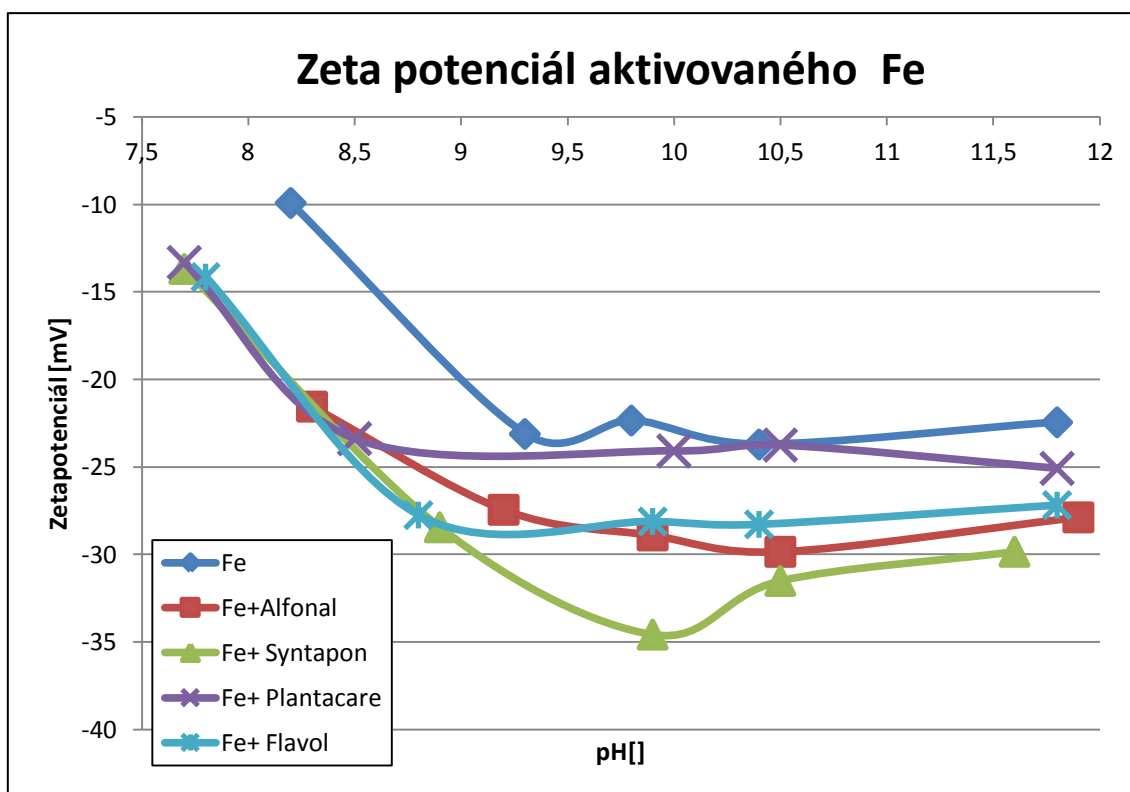
Rozdíl v průběhu sedimentace mezi aktivovaným a neaktivovaným práškem Nanofer Star bez modifikace je zanedbatelný. U modifikovaných železných částic je ve všech případech rozdíl znatelný ve prospěch aktivovaných částic. Největší vliv má aktivace na modifikaci pomocí Flavolu KD, zde se rozdíl pohybuje v maximech mezi 0,7g až 0,8 g (to odpovídá 50-60 %), u ostatních je rozdíl menší v rozmezí 0,4-0,5 g (tedy okolo 40 %).

3.2 Zeta potenciál

Při měření zeta potenciálu přístroj změří každý vzorek třikrát, pro lepší vypovídací hodnotu, nicméně vlivem sedimentace má první měření nejpřesnější odpovídající hodnotu. Každá suspenze o určitém pH byla změřena třikrát a z prvních měření byly vytvořeny průměry zanesené do grafu (viz Graf: 8 a Graf: 9).



Graf 8: Porovnání naměřených hodnot zeta potenciálu modifikovaných neaktivovaných železných částic



Graf 9: Porovnání naměřených hodnot zeta potenciálu modifikovaných aktivovaných železných částic

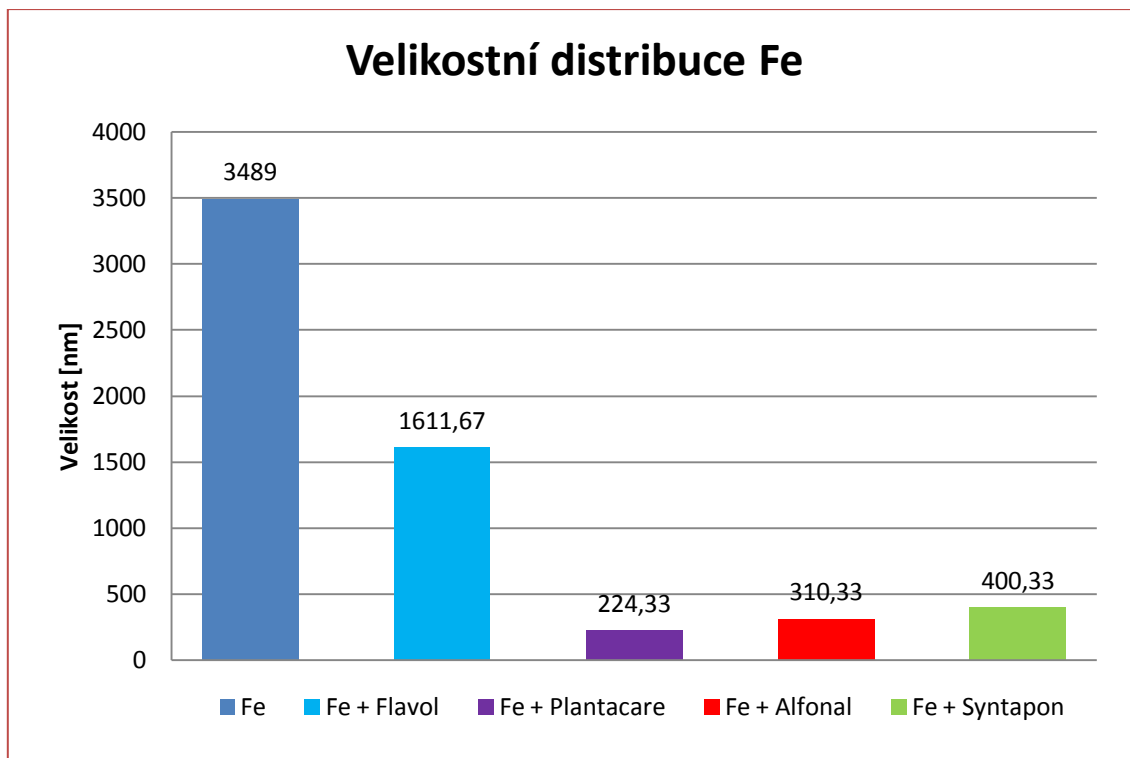
U neaktivovaných železných částic se hodnoty zeta potenciálu u všech modifikací od pH 9,5 nacházeli okolo -30 mV. Nejstabilnějších výsledků i v neutrálnějším prostředí dosáhla modifikace Alfonaem K. Modifikace Sytaponem L dosahuje zápornějších hodnot zeta potenciálu, ale až u pH 9,5. Oproti tomu modifikace Alfonaem K je téměř konstantní v celém rozhraní pH. Nejhorších výsledků dosáhla modifikace Plantacarem UP, který v žádném bodě neklesl pod hranici -30 mV.

U aktivovaných železných částic bylo dosaženo podobných výsledků. Modifikace Alfonaem K sice v neutrálnějším prostředí vykazuje vyšší hodnoty než u neaktivovaných částic, ale opět se jedná o nejmenší naměřený zeta potenciál a jeho další vývoj je nejvíce stabilní. Nejhorších výsledků opět dosahuje modifikace Plantacarem UP.

Hodnoty zeta potenciálů mezi aktivovanými a neaktivovaným částicemi a jejich modifikacemi vychází lehce ve prospěch neaktivovaných částic, kdy v každém případě jsou naměřené hodnoty zeta potenciálu u neaktivovaných částic nižší.

3.3 Velikostní distribuce

Každý vzorek byl opět třikrát přeměřen a vypočten průměr naměřených hodnot pro přesnější vypovídající hodnotu.



Graf 10: Porovnání velikostní distribuce neaktivovaných železných částic s modifikovaným povrchem a částic bez modifikace

Při porovnání hodnot velikostní distribuce se modifikace výrazně projevila. Nejmenších velikostí částic dosáhla modifikace Plantacarem 1200 UP, která se pohybovala okolo 200 nm, tedy 16 krát menší než železné částice bez modifikace. Modifikace Alfonaem K a Syntaponem L dosahují shodných hodnot. Pouze modifikace Flavolem KD přesáhla velikost tisíce nanometrů.

Měření velikostní distribuce pro aktivované Fe nebylo možné provést z důvodu časové prodlevy mezi měřením neaktivovaného Fe a aktivovaného Fe. Stáří NANOFE STAR ovlivnilo výsledky natolik, že hodnoty byly v podstatě stejné a dosahovaly řádů jednotek a desítek mikrometrů bez ohledu na modifikaci. Proto po domluvě s vedoucí této práce byly výsledky vynechány.

4 Závěr

Cílem této práce bylo posoudit vliv modifikace různými surfaktanty na fyzikální a chemické vlastnosti železných částic NANO FER STAR. Vzhledem k vlastnostem těchto částic bylo nutné zahrnout i vliv aktivace rozpuštěním jejich ochranné vrstvy.

Vzorky byly zkoumány z hlediska velikosti částic, zeta potenciálu a rychlosti sedimentace.

Vliv aktivace se nejvýrazněji projevil při sedimentačních pokusech, kde křivky aktivovaných částic probíhaly v nižších rovinách a stabilněji.

Laboratorními testy byl prokázán pozitivní vliv modifikace. Částice nulamocného železa bez modifikace vykazovaly největší tendenci k shlukování a nejkratší dobu setrvávají ve vznosu.

Na základě provedených testů se jako modifikace s nejlepšími vlastnostmi jevila Alfona K. Při sedimentačních pokusech dosahovala nejnižších hodnot jak pro aktivované, tak i pro neaktivované částice. Hodnoty zeta potenciálu vycházely nejstabilněji také pro tuto modifikaci, i když potenciál i při pH 8,3 zůstává stále na hranici -30 mV. Rozdíly v naměřených hodnotách velikostní distribuce modifikovaných vzorků se od sebe navzájem výrazně nelišili a podobných výsledků dosáhly modifikace Alfona K, Plantacarem 1200 UP i Syntaponem L. Oproti nemodifikovanému vzorku byli zhruba 10krát nižší.

Zdroje

- [1] LI, L., FAN, M., BROWN R.C., VAN LEEUWEN J., WANG, J., WANG W., SONG, Y., ZHANG P.,
2006, Synthesis, Properties, and Environmental ApplicationsofNanoscale Iron-BasedMaerials: A Review, CriticalReviews in Environmental Science and Technology, 36(5), 405-431.
- [2] Malvern Instruments Ltd. [online] [vid. 11. Dubna 2015] Dostupné z:
<http://www.nanoiron.cz/cs/nanofer-star>
- [3] MAŤĚJŮ, V. a kol., Kompendium sanačních technologií, EKOMONITOR Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5.
- [4] LIEN, H., Zhang, W., "Hydrodechlorinationofchlorinatedethanes by nanoscalePd/Fe bimetallicparticles." Journalofenvironmentalengineering 131.1 (2005): 4-10.
- [5] NURMI, J. T., et al. "Characterization and propertiesofmetallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics." Environmental Science & Technology 39.5 (2005): 1221-1230.
- [6] ČERNÍK, M. a kol., Chemicky podporované in situ sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha ve spolupráci s TUL 2013, s 20-21, ISBN: 978-80-7080-767-5
- [7] STUMM, M., MORGAN, J.J.Aquasticchemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters. 16th ed. J. Wiley a Sons, 1995 ISBN 0-471-51184-6-
- [8] ŠIMEK, L.; HRNČIŘÍK, J., Fyzikální chemie II (Koloidní a makromolekulární systémy), Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická, Zlín 2004
- [9] ŠVÁB, M., et al. Některé poznatky z charakterizace „nano“ železa. In Sborník konference: Sanační technologie XI, Třebíč. 2008, ISBN 978-80-868832-35-
- [10] NOVÁK, J., el al. Fyzikální chemie II, 1st ed.; VŠCHT v Praze: Praha, 2001. ISBN 80- 7080-436-X
- [11] LI, L., et al. "Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review." Critical reviews in environmental science and technology 36.5 (2006): 405-431
- [12] LIEN, H. L., Zhang, W.-X. : Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. Colloids and Surfaces, 2001, vol. 191, no 1, s. 97-105.
- [13] ZHANG, W. X., Application of iron nanoparticles for groundwater remediation. Remediation Journal, 2006, vol. 16, no. 2, s. 7-21
- [14] REYNOLDS, G. W., HOFF, J. T., GILLHAM, R. W., Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. Environ. Sci. Technol., 1990, vol. 24, no. 1, p. 135-142

- [15] KHARA D. GRIEGER et al.: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation of trade-off?. Journal of Contaminant Hydrology 118, pg. 165-183, Denmark (2010)
- [16]] ZHANG, W.-X., Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. Journal of Nanoparticle Research, 2003, vol. 5, no. 3, p.323-332
- [17] ČERNÍK, M., KVAPIL, P., Využití nanotechnologií v sanační praxi, v Sanační technologie IX, Vodní zdroje EKOMONITOR, Luhačovice 2006, s. 90-94, ISBN 80-86832-20-1.
- [18] YU-TING-WEI et al.: Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in-situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. Journal of Hazardous Materials 211-212, pg. 373-380, Taiwan (2013)
- [19] Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou [online] [vid. 27. Února 2015] Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [20] PITTER, P. Hydrochemie. 3. přepracované vyd. Praha : VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [21] ŠMIDRKAL, J., Tenzidy a detergenty dnes. Chemické listy. 1999, t. 93, č. 7, s. 421-427
- [22] KUBAL, M., BURKDARD, J., BŘEZINA, M., Dekontaminační technologie [online] [vid. 12. Března 2015] Dostupné z: <http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/>
- [23] Zetasizer Nano-příručka uživatele, Malvern Instruments Ltd, ed. 2007
- [24] KLÍMKOVÁ, Š., NOSEK, J., ČERNÍK, M., Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi. In Sborník konference: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Žďár nad Sázavou 2008, ISBN 987-8096832-37-1
- [25] SHAW, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann, Oxford 2003
- [26] ŠČUKIN, E. D., PERCOV, A. V., AMELINOVÁ, E. A.. Koloidní chemie, Academia Praha, Praha 1990 ISBN 80-200-0259-6
- [27] VAVRUCH, I., Koloidní chemie, SNTL, Praha 1959
- [28] KUHN, T. L., et al. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. J. Phys.: Condens. Matter, 2002, vol. 14, no. 49, p. 13551-13567
- [29] VOJUCKIJ, S. S., Kurs koloidní chemie, SNTL, Praha 1984.

- [30] Krystalografická společnost. [online] [vid. 20. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>
- [31] Malvern Instruments Ltd. [online] [vid. 11. Dubna 2015] Dostupné z: <http://www.malvern.com/en/support/resource-center/application-notes/AN101104ZetaPotentialM3-PALS.aspx>
- [32] Enaspol a.s., [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/produkty/alfonal-k-18-11>
- [33] Guidechem.com, [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.guidechem.com/cas/217480642.html>
- [34] Tecmos S.A., [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.tecmos.com/carga/empresas/archivos/e0e67e3edd84436569ed511e99e2fe91.pdf>
- [35] Enaspol a.s., [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/produkty/syntapon-l-15-59>
- [36] UL Prospector, [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.ulprospector.com/en/eu/PersonalCare/Detail/804/34231/Plantacare-1200-UP>
- [37] Zhejiang Taizhou TU-POLY Co., Ltd, [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.tu-poly.com/p130/Green-APG-HC-1214,CAS-No.110615-47-9.html>
- [38] Enaspol a.s., [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/produkty/amfoterni-tenzidy-19/>
- [39] Guidechem.com, [online] [vid. 3. Dubna 2015]. Dostupné z: <http://www.guidechem.com/dictionary/de/84082-44-0.html>
- [40] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.; Fyzikální chemie koloidních povrchů a soustav, VŠCHT Praha, Praha 2005.

Přílohy

Tabulka č. 7-17 Hodnoty zeta potenciálů závislost na pH

Tab. 7: Hodnoty zeta potenciálu neaktivovaného Fe

Neaktivovaný Nanofer Star M 0,02 NaCl					
pH	8,3	9,85	10,3	11	11,7
Zeta potenciál [mV] (průměr ze všech hodnot)	-8,42	-29,57	-29,34	-29,50	-28,19
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-8,6	-27,7	-29,6	-29,4	-28,7

Tab. 8: Hodnoty zeta potenciálu aktivovaného Fe

Aktivovaný Nanofer Star M 0,02 NaCl					
pH	8,2	9,3	9,8	10,4	11,8
Zeta potenciál [mV] (průměr ze všech hodnot)	-10,06	-24,21	-22,43	-24,96	-24,18
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-9,9	-23,1	-22,3	-23,7	-22,4

Tab. 9: Hodnoty zeta potenciálu neaktivovaného Fe + Alfonal k

Neaktivovaný Nanofer Star + Alfonal, M 0,02 NaCl					
pH	8,1	9	9,5	10,1	11,4
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-29,30	-31,00	-32,33	-34,02	-33,71
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-28,7	-30,5	-32,1	-33,5	-32,8

Tab. 10: Hodnoty zeta potenciálu aktivovaného Fe + Alfonal

Aktivovaný Nanofer Star +Alfonal, M 0,02 NaCl					
pH	8,3	9,2	9,9	10,5	11,9
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-23,17	-28,29	-30,46	-31,38	-30,11
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-21,5	-27,4	-28,9	-29,8	-27,9

Tab. 11: Hodnoty zeta potenciálu neaktivovaného Fe + Syntapon L

Neaktivovaný Nanofer Star + Syntapon, M 0,02 NaCl					
pH	7,7	9,3	10,3	11,1	11,6
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-19,94	-35,32	-36,00	-32,48	-29,38
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-19,6	-34,3	-35,0	-31,2	-27,5

Tab. 12: Hodnoty zeta potenciálu aktivovaného Fe + Syntapon L

Aktivovaný Nanofer Star + Syntapon, M 0,02 NaCl					
pH	7,7	8,9	9,9	10,5	11,6
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-13,90	-30,27	-34,94	-32,46	-30,42
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-13,7	-28,4	-34,6	-31,5	-29,8

Tab. 13: Hodnoty zeta potenciálu neaktivovaného Fe + Plantacare 1200 UP

Neaktivovaný Nanofer Star + Plantacare, M 0,02 NaCl					
pH	7,9	9,7	10,2	11,4	11,7
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-14,66	-29,03	-30,57	-30,32	-29,80
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-14,2	-27,3	-29,0	-29,3	-29,0

Tab. 14: Hodnoty zeta potenciálu aktivovaného Fe + Plantacare 1200 UP

Aktivovaný Nanofer Star + Plantacare, M 0,02 NaCl					
pH	7,7	8,5	10	10,5	11,8
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-13,82	-24,63	-25,97	-25,57	-26,10
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-13,3	-23,4	-24,1	-23,7	-25,1

Tab. 15: Hodnoty zeta potenciálu neaktivovaného Fe + Flavol KDA

Neaktivovaný Nanofer Star + Flavol, M 0,02 NaCl					
pH	7,9	9,3	10	10,8	11,8
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-20,74	-34,46	-24,49	-32,59	-29,01
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-19,5	-33,8	-30,5	-32,4	-27,7

Tab. 16: Hodnoty zeta potenciálu aktivovaného Fe + Flavol KDA

Aktivovaný Nanofer Star + Flavol, M 0,02 NaCl					
pH	7,8	8,8	9,9	10,4	11,8
Zeta [mV] (průměr ze všech hodnot)	-15,06	-28,98	-29,62	-30,46	-28,98
Zeta potenciál [mV] (průměr z prvních hodnot ze tří měření)	-14,1	-27,7	-28,1	-28,3	-27,2

Snímky průběhů sedimentace

1. Neaktivované Fe



10 minut



60 minut



120 minut

2. Neaktivované Fe + Alfonal K



10 minut



60 minut



120 minut

3. Neaktivované Fe + Syntapon L



10 minut



60 minut



120 minut

4. Neaktivovane Fe + Flavol KDA



10 minut



60 minut



120 minut

5. Neaktivované Fe + Plantacare 1200 UP



10 minut



60 minut



120 minut

6. Aktivované Fe + Alfonal K



10 minut



60 minut



120 minut

7. Aktivované Fe + Syntapon L



10 minut



60 minut



120 minut

8. Aktivované Fe + Flavol KDA



10 minut



60 minut



120 minut

9. Aktivované Fe + Plantacare 1200 UP



10 minut



60 minut



120 minut